Über

die nichtkrystallisierbaren Produkte

der

Einwirkung der Diastase auf Stärke.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Anton Schifferer

aus Kiel.

Kiel.

Druck von Schmidt & Klaunig.

1892.

Über
die nichtkrystallisierbaren Produkte
der
Einwirkung der Diastase auf Stärke.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Anton Schifferer
aus Kiel.

Kiel.
Druck von Schmidt & Klaunig.
1892.

Meinem teuren Vater

in Dankbarkeit gewidmet.

Der Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0099

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. C. J. Lintner gestatte ich mir auch an dieser Stelle meinen innigsten Dank auszusprechen für die gütigst erteilten Ratschläge und die überauss grosse Liebenswürdigkeit, mit der er meine Arbeiten im Laboratorium leitete.

Der Verfasser.

Seit Beginn dieses Jahrhunderts hat man den durch Diastase bewirkten Abbau der Stärke in den Bereich genauerer Untersuchungen gezogen. Die Resultate der Letzteren weichen jedoch beträchtlich von einander ab und namentlich die Ansichten über die beim Maischprozesse entstehenden Produkte stehen in wesentlichem Widerspruche mit einander. Ferner herrscht eine wenig genügende Klarheit über das den einzelnen Körpern eigene Verhalten z. B. das der Dextrine gegenüber Hefe und Fehlingscher Lösung.

Zur Schlichtung der vorhandenen Widersprüche, sowie zur Aufklärung des Maischprozesses und Charakterisierung der bei demselben entstehenden Produkte soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag liefern.

Zweckmässig erscheint es, vorerst in kurzen Zügen die Entwicklungsgeschichte der Forschung auf diesem Gebiete zu skizzieren; an diese anschliessend sollen die über den vorliegenden Gegenstand ausgeführten eigenen Versuche und die aus denselben zu ziehenden Konsequenzen angeführt werden.

I. Historischer Rückblick.

Nachdem im Jahre 1811 Vauquelin[1]) gefunden hatte, dass Stärke auf höhere Temperaturen gebracht, sich in einen in manchen Eigenschaften dem Gummi arabikum ähnelnden Körper verwandelt, trat Kirchhoff[2]) noch in

---

[1]) Bull. Pharm. 3, 54.

[2]). Schweigg. Journ. 4, 108.

demselben Jahre mit der Entdeckung hervor, dass die Stärke beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure einen krystallisierbaren Zucker liefere. Vogel[1]) zeigt in dem folgendem Jahre, dass neben Zucker noch eine gummiähnliche Substanz ensteht; 1814 konstatirt Kirchhoff[2]), dass ein „gewisser Pflanzeneiweissstoff" bei seiner Einwirkung auf verkleisterte Stärke ähnliche Veränderungen hervorzurufen im Stande ist.

Diesem Pflanzeneiweissstoff geben Payen und Persoz 1833 den Namen „Diastase" gemäss ihrer Ansicht, dass durch Einwirkung des „Eiweissstoffes" Stärkegranulose von der Cellulose befreit wird und der resultierende Körper das „Dextrin" präsentiert. Letzteren Namen gebrauchen in demselben Jahre Biot und Persoz[3]) für den gummiähnlichen Körper Vogels, wegen seiner Eigenschaft die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts abzulenken.

Diese durch Säuren und Diastase hervorgerufenen Änderungen stellte man sich vor als eine Umwandlung der Stärke in Dextrin, welch' letzteres in Dextrose unter Wasseraufnahme übergehe, das Dextrin also für eine notwendige Zwischenstufe zwischen Zucker und Stärke haltend.

Diese Ansicht, als deren Hauptverfechter Payen und Schwarzer auftraten, wurde 1860 in ihrem letzten Teile von Musculus[4]) widerlegt. Derselbe zeigte, dass Stärke sich unter Hydratation in Dextrin und Zucker spaltet und stellte folgende Gleichung auf:

$$3\,C_6H_{10}O_5 + H_2O = 2\,C_6H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_6$$

Stärke — Dextrin — Dextrose

Was den ersten Teil der teilweise also von Musculus widerlegten Anschauungen betrifft, nämlich Dextrose als Endprodukt der diastatischen Einwirkung anzusehen, so ist

[1]) Schweigg. Journ. 8, 50.
[2]) Schweigg. Journ. 14, 389.
[3]) Ann. chim. et phys. (2) 52,72.
[4]) Compt. rend. 54, 194, Ann. chim. et phys. (3) 60, 203.

es erst in den siebziger Jahren O'Sullivan gelungen, hier Aufklärung zu schaffen. Dubrunfaut[1]) hatte zwar schon 1847 den bei der Einwirkung von Diastase auf Stärkekleister auftretenden Zucker dargestellt, er erkannte denselben als verschieden von der Dextrose und gab ihm den Namen „Maltose". Doch blieben seine Untersuchungen damals unbeachtet.

O'Sullivan wies nach, dass bei der Einwirkung von Diastase auf Stärkekleister ausser Maltose keine andere Zuckerart entsteht, dass auch bei Säureeinwirkungen Maltose und aus dieser Dextrose gebildet wird. Dieser Ansicht wurde durch Untersuchungen von Schulze und Märker immer mehr Halt dargeboten, so dass dieselbe allgemein angenommen wurde. Auf Grund dieser neuen Anschauung stellte O'Sullivan folgende Gleichungen mit Bezug auf die verschiedenen Einwirkungs-Temperaturen auf:

1. Unter 63° C:

$$\underset{\text{Stärke}}{C_{18}H_{30}O_{15}} + H_2O = \underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Dextrin}}{C_6H_{10}O_5}$$

2. Bei 64, 68—70° C:

$$2\,(\underset{\text{Stärke}}{C_{18}H_{30}O_{15}}) + H_2O = \underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + 4\,\underset{\text{Dextrin}}{C_6H_{10}O_5}$$

3. Ueber 70° C:

$$4\,(C_{18}H_{30}O_{15}) + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + 10\,(C_6H_{10}O_5).$$

Diesen Gleichungen würden entsprechen:

1. 67,8 % Maltose, 32,2 % Dextrin $[\alpha]_D = 154{,}2^0$
2. 34,5 % Maltose, 65,5 % Dextrin $[\alpha]_D = 173{,}4^0$
3. 17,4 % Maltose, 82,6 % Dextrin $[\alpha]_D = 183{,}3^0$.

Die Ansicht Musculus, dass beim Maischprozess die Stärke in Zucker und Dextrin gespalten würde, wurde später dahin erweitert, dass zwei Dextrine, ein mit Jod sich rotfärbender und ein mit Jod nicht reagierender Körper

[1]) Ann. chim. et phys. (3) 21, 178.

entständen. Diese beiden Dextrine nennt Griessmayer Dextrin I und II, O'Sullivan, dessen Arbeit bereits zitiert, bezeichnet sie als α- und β-Dextrin. Das Verhalten der beiden Körper zu Jod benutzt Brücke zur Aufstellung einer Nomenklatur, die sich bis auf den heutigen Tag erhalten hat; er nennt die beiden Dextrine, „Erythro-" und „Achroodextrin". Weit komplizierter gestaltet sich die Anschauung Musculus und Gruber's[1]). In ihrer im Jahre 1878 erschienenen Arbeit stellen sie die Ergebnisse ihrer Untersuchungen zusammen und sagen u. A.:

„Nous considérons l'amidon comme un polysaccharide de la formûle $n(C_{12}H_{20}O_{10})$, dans lequel la valeur de n, qui ne paraît pas être moindre que 5 ou 6, reste à déterminer". Unter dem Einflusse von diastatischen Fermenten und verdünnten Säuren erleidet dieses Polysaccharid eine Reihe von Spaltungen und Wasserbindungen; bei jeder Spaltung entsteht Maltose und ein neues Dextrin von geringerem Molekulargewicht. Auf diese Weise werden folgende Produkte gebildet:

1. Lösliche Stärke:

unlöslich in kaltem, löslich in Wasser von 50—60° C. Jodreaktion: in festem Zustande blau, in Lösung weinrot. Sehr leicht angreifbar durch wenig Diastase.

2. Erythrodextrin:

löslich in kaltem Wasser; Jodreaktion rot, sehr leicht angreifbar durch geringe Mengen Diastase.

3. Achroodextrin α:

färbt sich nicht mit Jod; zum Teil durch Diastase weiter zu verzuckern.

4. Achroodextrin β:

erst durch Einwirkung von Diastase während mehr als 24 Stunden weiter umzuwandeln.

[1]) Bull. Soc. chim. 1878. XXX 54.

5. Achroodextrin γ:

unangreifbar durch Diastase, selbst bei Einwirkung während eines Jahres.

6. Maltose:

durch Diastase weiter nicht zu verändern. Bei Einwirkung von Säuren entsteht dann aus Maltose

7. Glykose.

Die im folgenden Jahre 1879 erschienene Arbeit Brown und Heron's[1]) „Beiträge zur Geschichte der Stärke und der Verwandlungsprodukte derselben" zeigt uns, dass die Verfasser der vorhin dargelegten Ansicht Musculus und Gruber's hinsichtlich der Existenz verschiedener Dextrine beipflichten; auch schliessen sie sich der Ansicht an die Stärke als Polysaccharid zu betrachten; für dasselbe stellen sie als einfachste Formel 10 ($C_{12}H_{20}O_{10}$) auf. Ihre Ansicht über den Prozess beim Stärkeabbau lässt sich in folgendem zusammenfassen:

Zuerst wird unter Wasseraddition eine von den der oben angegebenen Formel entsprechenden zehn Gruppen abgespalten und in Maltose verwandelt, während die übrigbleibenden neun Gruppen sich zu dem ersten Dextrin der Reihe, dem „Erythrodextrin" konstituieren. Dieses Dextrin wird durch weitere Wasseraddition wieder in ein Molekül Maltose und das Erythrodextrin β, welches aus 8 Gruppen $C_{12}H_{20}O_{10}$ besteht, gespalten und dieses geht seinerseits wieder in ein Molekül Maltose und ein Dextrin über, welches nunmehr aus 7 Gruppen $C_{12}H_{20}O_{10}$ besteht und das „erste Achroodextrin" präsentiert. Auf diese Weise wird der Abbau des ursprünglichen Moleküls bewerkstelligt, bis durch immer wieder erneute Wasseraddition die vollständige Umwandlung in Maltose erreicht ist.

Auf Grund dieser Hypothese haben Brown und Heron in einer nachstehend vollständig wiedergegebenen Tabelle die verschiedenen Verwandlungsprodukte aufgezeichnet mit

[1]) Liebig's Annalen 1879. Bd. 199. 165.

Angabe des den betreffenden Substanzen nach Ansicht der Verfasser zukommenden Rotations- und Kupferoxydreduktionsvermögen.

Nr. der Verwandlungen.	$[\alpha]_{j\ 3.86}$	$K_{3.86}$	Result. Dextrin.
Lösliche Stärke	216°	0	
1	209°	6,4	Erythrodextrin α
2	202,2°	12,7	„ β
3	195,4°	18,9	Achroodextrin α
4	188,7°	25,2	„ β
5	182,1°	31,3	„ γ
6	175,6°	37,3	„ δ
7	169°	43,3	„ ε
8	162,6°	49,3	„ ζ
9	156,3°	55,1	„ η
Maltose	150,0°	61	

Nach der Ansicht der Verfasser haben ihre Versuche unter diesen möglichen Umwandlungen ganz unverkennbar das Vorhandensein von 2, 3, 4 und 8 dargelegt, während für die Existenz von 5 und 6 sprechende Anzeichen häufig genug konstatiert werden konnten. Das der Umwandlung 8 entsprechende Dextrin ist das beständigste; die Dextrine sind keine metamere, sondern polymere Körper.

Die in dasselbe Jahr fallende Arbeit Kjeldahls[1]) beschäftigt sich mit dem systematischen Studium des Fermentes „der Diastase". Die Hauptergebnisse lassen sich kurz folgendermassen zusammenfassen:

Anfänglich ist die Zuckerproduktion dem Volum Malzextrakt proportional. Wächst jedoch das Reduktionsvermögen über 30 (45 % Maltose), so nimmt die Produktion in immer kleinerem Verhältnis zu, um, wenn k = 44 (66 % Maltose) fast vollständig aufzuhören. Hieraus ergibt sich das wichtige Gesetz der Proportionalität:

„Das Verhältnis zwischen dem Diastasegehalt (Fermentativvermögen) zweier Malzextraktlösungen kann durch das

[1]) Meddelelser fra Karlsberg Laboratoriet II. Heft, 1879.

Reduktionsvermögen ausgedrückt werden, welches sie beide auf das nämliche Gewicht Stärke bei derselben Temperatur und der nämlichen Zeitdauer ausüben, wenn das Reduktionsvermögen 25—30 nicht übersteigt."

Kjeldahl findet ferner, dass bei Anwendung grosser Quantitäten Malzextrakt (1 : 4) und Einwirkung bei 55° auf Stärke eine Reduktion von 45 (68% Maltose) erhalten wird, ein Verhältnis, das nur wenig von der verwendeten Menge Malzextrakt abhängig ist. Diese Zahl stimmt gut überein mit jener, welche nach der von O'Sullivan aufgestellten Gleichung zu erwarten ist und bestätigt also die Richtigkeit dieser Gleichung. Die Abschwächung der Jodreaktion bildet einen Massstab für den Fortschritt der Zuckerproduktion und diese kann als beendet betrachtet werden, wenn Jod keine Färbung mehr hervorruft; der Zusammenhang zwischen der Quantität des erzeugten Zuckers und der Färbung durch Jod ist jener nach der Theorie von Musculus und Gruber, nach welcher eine Reihe von Zerlegungen vor sich gehen, die Dextrine von immer geringerem Molekulargewicht bilden und die hohen und niederen Dextrine sich in hohe Dextrine und Maltose umwandeln. Das Temperaturoptimum für die Einwirkung der Diastase liegt bei 63° C, als Optimum-Intervall sind die Temperaturen zwischen 54 und 63° zu betrachten. Bei 20 und 70° ist die Zuckerproduktion ungefähr gleich; doch ist in der Dauer der Reaktion ein grosser Unterschied zu bemerken. Der Einfluss der Dauer der Reaktion auf die Zuckerproduktion gestaltet sich etwas verschieden, je nachdem die Reaktion bei dem Temperaturoptimum und darüber oder bei niedrigeren Temperaturen vor sich geht. In ersterem Falle gelangt die Zuckerproduktion sehr schnell auf ihr Maximum, aber die Grenze ist natürlich, je nachdem bei 50–61°, 66,5° oder 70,5° gemaischt wird, sehr verschieden; nach 20 Minuten scheint bei jedem Versuch die Hauptreaktion mehr oder weniger beendet zu sein. Bei niedrigeren Temperaturen z. B. bei 18° ist selbst bis zu

zweistündiger Dauer der Reaktion noch eine namhafte Vermehrung des Zuckers zu bemerken. Kjeldahl spricht die Ansicht aus, man könne wahrscheinlich bei langandauernder Digerierung und Temperaturen unter 63° dieselbe Zuckermenge erhalten, als bei dieser Grenze und die Wirkung der Diastase sei bei allen diesen Temperaturen die nämliche, insoweit als die Zuckerproduktion bei jeder derselben die nämlichen Proportionen erreichen könne; die Differenz liege nur in der grösseren oder geringeren Schnelligkeit, mit welcher dieses Resultat erreicht werde.

Untersuchungen bezüglich des Einflusses der Konzentration auf die Zuckerproduktion ergaben, dass dem hier in Frage stehenden Faktor kein wesentlicher Einfluss auf die Quantität des zu erzeugenden Zuckers beizumessen ist. Aus der ziemlich umfangreichen Versuchsreihe über den Einfluss fremder Körper auf die Zuckerproduktion sei hier nur der Wirkung der Maltose gedacht. — Die Wirkung der Diastase auf niedere Dextrine wird nämlich durch die Gegenwart grosser Quantitäten Maltose gar nicht oder doch nur sehr wenig beeinflusst. Auch für die Einwirkung der Diastase auf Achroodextrine ist das Vorhandensein von Maltose von keinem hemmenden Einflusse.

Noch eine dritte Arbeit fällt in das Jahr 1879, die Abhandlung Herzfeld's[1]) „über Maltodextrin".

Herzfeld betrachtet die Verwandlung der Stärke durch Diastase als eine aufeinanderfolgende Umwandlung in Amylodextrin, Erythrodextrin und Achroodextrin; letzteres würde weiter in einen neuen Körper, welcher in seinen Eigenschaften zwischen Maltose und Dextrin stehe und in Maltose verwandelt. Herzfeld nannte diesen neuen Körper „Maltodextrin". Der Begriff des Maltodextrins spielt von nun an und zwar namentlich in der neusten Literatur über den Stärkeabbau eine hervorragende Rolle. Herzfeld hat sein „Maltodextrin" isoliert, indem er Stärkekleister solange

[1]) Dissertation Halle 1879.

mit Darrmalzauszug behandelte, bis die rein rote Jodreaktion eingetreten war. Nach dem Abtöten der Diastase, Filtrieren und Eindampfen wurde mit Alkohol gefällt. Das Ausgefallene war Erythrodextrin, der Alkohol hinterliess nach dem Abdestillieren eine beträchtliche Menge eines süss schmeckenden Syrups, aus welchem das „Maltodextrin“ als wenig gefärbtes unkrystallisierbares Gummi erhalten wurde. Von kaltem Wasser wurde es ausserordentlich schnell verflüssigt, mit Hefe war es vollständig vergärbar. Sein spezifisches Drehungsvermögen fand Herzfeld zu $[\alpha]_j = 171{,}6^0$ ($[\alpha]_D = 154^0$).

Die Existenz des Maltodextrins nehmen auch Brown und Morris in ihrer im Jahre 1883 veröffentlichten umfangreichen Arbeit [1]) an. Doch beschreiben sie unter diesem Namen ein dem Körper Herzfeld's in keiner Beziehung ähnliches Produkt, sodass ihre Annahme, die Verschiedenheit sei auf eine Verunreinigung des Herzfeld'schen Präparates zurückzuführen, von vorne herein zurückgewiesen werden muss. Brown und Morris geben nämlich für ihr Maltodextrin ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_j = 193{,}6^0$ und völlige Unvergärbarkeit desselben an.

Als Formel ist für diesen Körper $\left\{ \begin{matrix} (C_{12}H_{20}O_{10})_2 \\ C_{12}H_{22}O_{11} \end{matrix} \right\}$ angegeben, indem derselbe als eine Verbindung von zwei Dextringruppen und einer Maltosegruppe aufgefasst wird.

Die seinerzeit von Brown und Heron aufgestellte Theorie trägt dem Vorhandensein dieses Körpers, sowie verschiedenen anderen durch Brown und Morris zu Tage geförderten Thatsachen nicht Rechnung, sodass sich die letztgenannten Forscher veranlasst sahen, eine „vorläufige Erklärung“ für dieselben abzugeben, wie folgt:

„Das Molekül der Stärke bestehe aus 5 Gruppen $(C_{12}H_{20}O_{10})_3$; die Wirkung des Malzauszuges liege bei der Hydrolyse dieses Moleküls $[(C_{12}H_{20}O_{10})_3]_5$ in einer all-

[1]) Zeitschrift f. ges. Br. 1885, 360,

mählichen Hydration und Abspaltung der $(C_{12} H_{20} O_{10})_3$ Gruppen, welche ein Dextrin zurücklassen, dessen Molekularkomplex solange abnimmt, bis die letzte Gruppe $(C_{12} H_{20} O_{10})_3$ erreicht ist. Letztere bildet das Dextrin der Umwandlung Nr. 8. Es erleidet keine weitere Änderung, als einen relativ geringen Hydradationsprozess.

Die Abspaltung jeder $(C_{12} H_{20} O_{10})_3$ Gruppe geschieht jedoch vor deren vollständigen Hydradation, indem die Drillingsgruppe als Maltodextrin sich abscheidet, in welchem nur eine ihrer $C_{12} H_{20} O_{10}$ Gruppen hydratisiert wird:

$$(C_{12} H_{20} O_{10})_3 + H_2 O = \left.\begin{matrix} C_{12} H_{22} O_{11} \\ (C_{12} H_{20} O_{10})_2 \end{matrix}\right\}$$

Maltodextrin

Malzauszug, der nicht über 65° C erhitzt war, bewirke rasch die vollständige Umwandlung des Maltodextrins in Maltose, durch die Hydradation der zurückbleibenden Gruppen:

$$\left.\begin{matrix} C_{12} H_{22} O_{11} \\ (C_{12} H_{20} O_{10})_2 \end{matrix}\right\} + 2H_2 O = 3C_{12} H_{22} O_{11}$$

Diesen theoretischen Betrachtungen haben Brown und Morris auf Grund einer Anzahl Arbeiten jüngeren Datums erhebliche Abänderungen zu teil werden lassen. Als von besonderem Einflusse auf die Neugestaltung der Theorie sind hervorzuheben ihre Arbeiten: „Nägeli's Amylodextrin und sein Verhältnis zur Stärke“ [1]) und „Bestimmung des Molekulargewichtes der Kohlenhydrate“.[2])

In der letztgenannten Arbeit unterziehen Brown und Morris zunächst die Raoult'sche Methode zur Molekulargewichtsbestimmung einer eingehenden Untersuchung in Bezug auf ihre Anwendbarkeit. Es ergab sich, dass dieselbe gute Resultate liefert; für eine grössere Anzahl von Kohlenhydraten wurde das Molekulargewicht nach der erwähnten Methode bestimmt. So ergab sich für Maltodextrin M = 990,

[1]) Zeitschrift f. ges. Br. 1889. 437.

[2]) Zeitschrift f. ges. Br. 1889. 422.

eine Zahl, die im besten Einklange mit der Annahme steht, dass das Maltodextrin eine Amylon — und zwei Amylingruppen, $\alpha_j = 193^0$ und $K = 21.1$ entsprechend, enthält.

Die Molekulargrösse der Stärke direkt zu bestimmen, dieser Operation stellten sich beträchtliche Hindernisse entgegen. Um hier zum Ziele zu gelangen, bedienten sich die Verfasser der im Folgenden angegebenen indirekten Methode.

Bei der Zerlegung der Stärke durch Diastase wird ein Punkt gefunden, bei dem die Reaktion aufhört, sobald das entstandene Dextrin ein Fünftel des Stärkegewichts beträgt. Wird nun die Bildung von Dextrin und Maltose während der Hydrolyse der molekularen Degradation der Stärke zugeschrieben, so ist es nach Ansicht der Verfasser klar, dass das Molekül des übrig bleibenden Dextrins $^1/_5$ des Molekulargewichtes der löslichen Stärke ist, aus welcher jenes gebildet wird. Ist man daher im Stande, von dem kleinsten und beständigsten Dextrin das Molekulargewicht zu bestimmen, so kann man daraus das der Stärke berechnen. Für dieses niedrigste Dextrin fanden Brown und Morris $M = 6221$. Hieraus berechnet, ergiebt sich für die lösliche Stärke: $M = 32400$, eine der Formel $5(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}$ entsprechende Molekulargrösse.

War so einerseits ein grosser Unterschied in der Molekulargrösse der Stärke und des niedrigsten Dextrins gefunden, so konnte andererseits ein solcher für die verschiedenen Dextrine nicht konstatiert werden; hieraus erhellt, dass die Dextrine keine polymere, sondern metamere Körper sind.

Diese Thatsache steht nun im Widerspruche mit der früheren Annahme Brown und Morris. Zur Beseitigung dieses Widerspruches geben die Verfasser eine Aenderung ihrer Hypothese, um die bekannt gewordenen Unterschiede in den Eigenschaften der Dextrine zu erklären, ohne sie als polymere Körper zu betrachten.

Nach der modifizierten Hypothese besteht das Stärkemolekül aus vier komplexen Amylingruppen, welche rund um eine ähnliche fünfte Gruppe, die den Kern bildet, ge-

lagert sind. Die erste Wirkung der Hydrolyse durch Diastase bestehe darin, dass diese Komplexe aufgebrochen und die fünf Amylin(Dextrin)gruppen in Freiheit gesetzt werden. Hierauf können die äusseren vier Amylingruppen durch successive Hydrolyse in Maltodextrin und dann rasch und vollständig in Maltose umgewandelt werden; der Kern aber leistet der Hydrolyse Widerstand und präsentiert das stabilste Dextrin der niederen Gleichung. Die vier vollkommen hydrolisirbaren Amylingruppen sind gleich zusammengesetzt und bilden in ihrem ursprünglichen Zustande die sogenannten höheren Dextrine. Hiernach sind Maltodextrine und Amylodextrine Zwischenstufen, deren Anzahl nur durch die Grösse der ursprünglichen Amylingruppen beschränkt ist. Jede dieser fünf Gruppen entspricht der Formel $(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}$, einem Molekulargewicht von 6480; hieraus folgt für das Stärkemolekül die Formel $5\,(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}$, das Molekulargewicht 32400.

Nach dem soeben Dargelegten wäre eine sehr grosse Anzahl von Maischprodukten denkbar. Eine Vorstellung von der Zahl dieser Körper und der Häufigkeit, mit der sie bei jeder Stärkeumwandlung angetroffen werden müssten, erhält man, wenn man eine der vier Amylingruppen in ihrem Abbau verfolgt.

Nach der durch Diastase erfolgten Hydrolyse der Stärke erhalten wir zunächst einen Körper mit 19 Amylin- und einer Amylon(Maltose)gruppe von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, $(C_{12}H_{20}O_{10})_{19}$, in dem die Verhältnisse der Amylongruppen zu den Amylingruppen sich wie 0,05 : 1 gestalten würde.

Bei weiterem Abbau müssten nacheinander 19 Körper gebildet werden, die sich von den Vorhergehenden jedesmal nur durch das Verhältniss der Amylon- zu den Amylingruppen unterscheiden. Der letzte dieser Körper müsste der Formel $\frac{(C_{12}H_{22}O_{11})_{19}}{C_{12}H_{20}O_{10}}$

entsprechen; das Verhältniss der Amylon- zu den Amylingruppen wäre 19 : 1. Dieses letzte Produkt würde dann durch Hydrolyse in Maltose übergeführt.

Für diese nur durch die Grösse der ursprünglichen Amylingruppen ihrer Zahl nach begrenzten Körper gebrauchen Brown und Morris[1]) in einer im Jahre 1890 veröffentlichten Arbeit den Sammelnamen „Amyloine". Dem Vorhandensein der letzteren Rechnung tragend, haben die englischen Chemiker eine neue Bier- und Würzeanalyse ausgearbeitet.

Die Festigkeit des äusserst kunstvollen Aufbaues der Brown und Morris'schen Hypothese wurde stark erschüttert, als es im vorigen Jahre Lintner[2]) gelang, vermittelst des Phenylhydrazin's im Bier und in der Würze eine bis dahin in diesen Produkten nicht bemerkte Zuckerart nachzuweisen. Lintner erhielt aus diesen beiden Brauereierzeugnissen ein Osazon, bestehend „aus ungemein feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten, dottergelben Nädelchen, welche beim Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum sich orangerot färbten und nach weiterem Trocknen bei 100° zu einem dunkelgelben Pulver zerreiblich waren." Das Präparat begann bei 138—150° C zu sintern, sein Schmelzpunkt lag bei 150—153° C. Eine nach Dumas ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab 10,95 % Stickstoff, gegenüber einer für die Formel $C_{24}H_{32}N_4N_9$ berechneten Menge von 10,77 %.

Genau dieselben Eigenschaften giebt Emil Fischer[3]) von dem Osazone einer Zuckerart von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, die er auf synthetischem Wege erhalten und als „Isomaltose" bezeichnet hat.

Auch Scheibler und Mittelmeier[4]) gewannen ein Osazon von den angegebenen Eigenschaften und gleicher

[1]) Zeitschrift f. ges. Bv. 1890, 156.
[2]) Z. f. g. Br. 1891, 281.
[3]) Ber. d. d. Chem. Ges. 1890, 3687.
[4]) Ber. d. d. Chem. Ges. 1891, 301.

Zusammensetzung aus dem künstlichen Stärkezucker, bez. dem sogenannten „Gallisin".

Die Identität des Lintner'schen und des Fischer'schen Präparates war zweifellos und damit das Vorkommen einer „Isomaltose" im Bier und in der Würze bewiesen. Das Vorkommen der Isomaltose in letzterer war ein Beweis für die Bildung der Isomaltose als Produkt des Maischprozesses und nicht etwa als das einer hydrolysierenden Wirkung der Hefe bei der Nachgärung. Für ein genaues Studium der Rolle, welche die Isomaltose beim Maischprozesse spielt, war die Reindarstellung dieses Körpers, sowie eine Feststellung seiner Eigenschaften natürlich von grösster Bedeutung. Die Lösung dieser Aufgabe liegt in einer weiteren, zu Anfang dieses Jahres veröffentlichten Arbeit Lintner's[1]) vor.

Die Isomaltose, ein bei der Einwirkung der Diastase auf Stärke entstehendes Produkt, wurde folgendermassen dargestellt: 5 kg Kartoffelstärke und 2 kg feines Malzschrot eines lichten Darrmalzes wurden mit Wasser zu einem dicken Brei geknetet. Nach dem Eintragen des letzteren in 17 l Wasser von 72° C betrug die Temperatur der Gesammtflüssigkeit 67° C; unter Einhaltung dieses Wärmegrades wurde 4 Stunden gemaischt. Die aufgekochte und auf 30° abgekuhlte Maische wurde mit 80 gr Presshefe versetzt; die Gärung war nach zwei Tagen vollendet und alle Maltose, wie durch Osazonprobe nachgewiesen wurde, vergoren.

Es wurde filtriert und das Filtrat zum dünnen Syrup eingedampft. Durch Behandeln des Letzteren mit Tierkohle, wiederholtem Dialysieren, Fraktionieren, Entfärben und wiederholter Fallung mit absolutem Alkohol wurde „völlig dextrinfreie Isomaltose" in festem Zustande gewonnen.

Die in Alkohol verhältnissmässig leicht lösliche Substanz sinterte bei 65° C etwas zusammen, wobei sie ein

[1]) Z. f. ges. Br. 1892, 6.

schwaches, jedoch deutlich wahrnehmbares Röst-Aroma entwickelte. Die gesinterte Masse war nach dem Erkalten spröde und leicht zerreiblich. Bei 85° C traten diese Veränderungen in verstärktem Masse auf. Bei 120° begann die erweichte Masse sich aufzublähen, wurde aber beim Erkalten wieder spröde und leicht zerreiblich.

Bei 200° C entstand unter starker Zersetzung eine klare Schmelze. Das optische Drehungsvermögen des intensiv süssschmeckenden Zuckers wurde zu $[\alpha]_D = 139°$ gefunden, ihr Reduktionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung betrug 84% von dem der Maltose. Durch Diastase wurde die Isomaltose in Maltose übergeführt.

Im Verlaufe der Darstellung dieses „für die Bierbereitung im Allgemeinen und für die Erzeugung bayrischer Biere aus hocharomatischem Malze im besondern" so hochwichtigen Zuckers wurden Beobachtungen gemacht, welche die Einheitlichkeit der Brown und Morris'schen Amyloine und damit die Berechtigung der von den englischen Chemikern aufgestellten Theorie in Frage zu stellen sehr geeignet schienen.

Von Herrn Professor Lintner mit der Aufgabe betraut, durch eine spezielle Untersuchung des Maltodextrins von Brown und Morris und eine solche des Herzfeld'schen Dextrins der Frage nach der Existenz solcher Spaltungsprodukte näher zu treten, habe ich eine Reihe von Versuchen ausgeführt, über welche ich mir im Folgenden zu berichten gestatte.

II. Das Maltodextrin Brown und Morris. Das Maltodextrin Herzfelds. Die Dextrine.

Brown und Morris schreiben ihrem Maltodextrin folgende Eigenschaften zu:

Dasselbe zeigt ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_j = 193{,}6^0$ und ein Reduktionsvermögen von $k = 20{,}17$. Mit Saccharomyces cerevisiae erleidet es keine Gärung. Andere Saccharomycesformen jedoch vergären das Maltodextrin; die letzteren sollen nämlich vorerst die Eiweisssubstanzen in ein diastatisch wirkendes Ensym umwandeln, welches zuerst eine Hydrolyse des Maltodextrins veranlasst.

Für die Darstellung des Maltodextrins machen sie folgende Angaben:

„Mit einer möglichst kleinen Menge Diastase wird eine Stärkeumwandlung bei $60 - 65^0$ gemacht und die Einwirkung aufgehoben, sobald die optische Aktivität der Produkte auf $[\alpha]_j = 198^0$ ($[\alpha]_D = 177{,}7^0$) oder etwas mehr oder weniger zurückgegangen ist. Die Lösung wird nach dem Kochen bis auf ca. 1,06 spez. Gewicht eingedampft und mit einer geringen Menge gewaschener Oberhefe (Saccharomyces cerevisiae) bei $28 - 30^0$ zum Gären gebracht. Die freie Maltose, welche in einem solchen Falle nach unserer Beobachtung $7 - 8\,\%$ sämmtlicher Stärkeumwandlungsprodukte beträgt, kann in einigen Tagen zerstört werden, wenn besondere Sorgfalt angewendet wird. Sobald die Gärung beendet ist, wird die klare Flüssigkeit durch ein Filter abgezogen, zur Syrupdichte eingedampft und einen oder zwei Tage mit siedendem 90 prozentigem Alkohol digeriert. Durch dieses Verfahren wird der grössere Teil der nicht flüchtigen Gärungsprodukte entfernt, welche nahezu $5\,\%$ der vergorenen Maltosemenge betragen. Alsdann wird die Menge des Alkohols bis zu $85\,\%$ reduziert und dieser nach dem Digerieren heiss vom Rückstand abgegossen. Nach dem Abdestillieren des Alkohols bleibt Maltodextrin zurück, welches man nach Versetzen mit Alkohol in reinem Zustande erhalten kann.“

In den bei solchen Versuchen äusserst wichtigen Verhältnissen der anzuwendenden Menge des Agens zum Stärkegewicht, der Hefenmenge und Gärungsdauer ist hier dem

nach der oben angeführten Vorschrift Arbeitenden ein grosser Spielraum gelassen, sodass gegen die folgenden Versuche allerdings immer noch der Einwand offen bleibt, es sei nicht in genauer Uebereinstimmung mit Brown und Morris gearbeitet worden.

Die Art und Weise, wie ich, den Angaben Brown und Morris folgend, glaubte verfahren zu müssen, um das in Frage stehende Präparat zu gewinnen, ist folgende:

500 g Kartoffelstärke wurden mit 4 Liter Wasser verkleistert und dieser Kleister bei 60 — 65° C. unter fortwährendem Umrühren 50 Minuten mit 0,416 g Diastase behandelt. Nach Ablauf dieser Zeit war das spezifische Drehungsvermögen der Maische auf $[\alpha]_D = 180^0$ gesunken. Zur Tötung der Diastase wurde aufgekocht und filtriert. Das aus diesem Filtrate gewonnene Osazon sinterte bei 145° und schmolz bei 152°. Hiernach war also überhaupt keine Maltose gebildet worden, eine Thatsache, welche die von Brown und Morris vorgeschriebene Gärung vollständig überflüssig gemacht hätte. Um jedoch der Vorschrift gemäss zu arbeiten und da immerhin kleine Mengen Maltose, welche durch die Osazonprobe nicht angezeigt werden, vorhanden sein konnten, wurde das Filtrat mit ca. 5 g frisch gewaschener Presshefe zum Gären gebracht und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur der Gärung überlassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde filtriert und das Filtrat zum dünnen Syrup eingedampft. Letzterer wurde heiss in soviel heissen absoluten Alkohol in dünnem Strahle eingetragen, dass die Gesammtflüssigkeit 90 Prozent Alkohol enthielt. Das Ganze wurde zwei Tage im kochenden Wasserbade am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Die heisse alkoholische Lösung wurde vom Niederschlage abgegossen, filtriert und der Alkohol abdestilliert. Unter Zusatz von Wasser wurde der Rest des Alkohols auf dem Wasserbade verjagt, die so erhaltene Lösung zum Syrup eingedampft. Letzterer enthielt 24 g Trockensubstanz und war von intensiv süssem Geschmack

Sein spezifisches Drehungsvermögen betrug $[\alpha]_D = 142^0$, das aus ihm gewonnene Osazon sinterte bei 142^0 und schmolz bei 152^0.

Die erhaltenen Daten lassen zur Genüge erkennen, dass das gewonnene Produkt fast reine Isomaltose.

In ganz derselben Weise wurde der vorstehende Versuch noch einmal ausgeführt, doch mit demselben Erfolge.

Wie ersichtlich ist es nicht gelungen, das Maltodextrin Brown und Morris nach der von ihnen angegebenen Methode zu gewinnen. Das vorgeschriebene Verfahren durfte sich vielmehr unter Anwendung einiger Vereinfachung wie z. B. Weglassung der Gährung sehr gut zur schnellen Gewinnung von Isomaltose eignen, zumal bei Unterlassung der Gährung eine bedeutend bessere Ausbeute erzielt werden wird.

Trotz dieser Resultate schien die Abwesenheit von Maltodextrin unter den Stärkeumwandlungsprodukten noch nicht sicher genug bewiesen. Um dieses sicher zu ergründen, wurden Stärkeumwandlungen ausgeführt und aus dem erhaltenen Maischprodukte die komponirenden Körper in möglichst reinem Zustand zu isoliren versucht. War nun das Maltodextrin ein ständiger Bestandteil, so konnte dasselbe bei einer quantitativ durchgeführten Trennung nicht unbemerkt bleiben.

Es wurde nun folgendermassen gearbeitet:

1000 gr Kartoffelstärke wurden mit 400 gr Malzschrot sehr innig vermischt, mit kaltem Wasser zu einem dicken Brei angerührt und Letzterer unter kräftigem Umschütteln in 4 Liter heissen Wassers eingetragen; hiebei sank die Temperatur auf 67^0. Bei 65^0 C wurde 5 Stunden unter fortwährendem Umrühren gemaischt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde, da die Jodreaktion verschwunden, zur Tötung der Diastase aufgekocht und filtriert. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

$[\alpha]_D = 152{,}01^0$ Reduktion 71,12 %.

Das Filtrat wurde mit 20 gr Presshefe versetzt und 40 Stunden der Gärung überlassen. Durch Filtration

wurde Letztere unterbrochen, das Filtrat mit Tierkohle behandelt und zum dünnen Syrup eingedampft. Letzterer wurde in der Hitze mit absolutem Alkohol bis zum Eintritt einer auch beim Umschütteln nicht wieder verschwindenden leichten Trübung versetzt. Das Ganze wurde ca. 12—14 Stunden bei einer Temperatur von 27° C der Ruhe überlassen. Jetzt hatte sich ein Niederschlag abgesetzt der, da zum grössten Teil aus Eiweisskörpern und Mineralstoffen bestehend, nicht weiter verarbeitet werden konnte. Um in der über dem Bodensatze befindlichen Flüssigkeit (I) eine Trennung der in ihr enthaltenen Produkte zu erzielen, wurde das fraktionierte Fällen mit absolutem Alkohol in folgender Weise zur Anwendung gebracht. Die betreffende Flüssigkeit wurde mit absolutem Alkohol bis zum Eintritt einer auch beim Umschütteln beständigen, leichten Trübung versetzt; durch Erhitzen im Wasserbade verschwand Letztere wieder vollständig. Liess man nun langsam erkalten, so hatte sich nach Verlauf von ca. 14 Stunden eine geringe Menge eines syrupösen Niederschlages abgesetzt. Von diesem wurde die überstehende klare Flüssigkeit abgegossen und weiter der Fraktionierung unterworfen. Der Niederschlag aber wurde mit wenig Wasser aufgenommen, der in ihm noch enthaltene Alkohol auf dem Wasserbade verjagt und die so erhaltene Fraktion bezüglich ihrer Drehung analysiert. Da es ich hierbei nur darum handelte, relative Zahlenwerte zu erhalten, konnte man sich damit begnügen, die Konzentration der Lösung mittels kleiner in $^1/_{10}$ Grade geteilter Aräometer zu bestimmen. Bei den Analysen jedoch, welche zur definitiven Feststellung der Eigenschaften eines erhaltenen Endproduktes ausgeführt wurden, wurde natürlich mit entsprechender Sorgfalt verfahren und alle in Betracht zu ziehenden Faktoren berücksichtigt. Zur Polarisation kam ein Halbschattenpolarimeter Laurent'scher Konstruktion von Schmidt und Hänsch zur Anwendung; es wurde mit Natriumlicht gearbeitet.

Bei den jetzt folgenden Trennungsversuchen der in der oben erhaltenen Flüssigkeit I enthaltenen Produkte brauchte Maltose nicht mehr berücksichtigt zu werden, diese war, wie durch die Osazonprobe nachgewiesen, vollständig vergoren.

I.

Die auf die oben beschriebene Weise erhaltenen Fraktionen drehten:

Fraktion	1.	$[\alpha]_D = 170{,}7^0$		2.	$[\alpha]_D = 167{,}8^0$
	3.	164^0		4.	$162{,}4^0$
	5.	158^0		6.	158^0
	7.	150^0		8.	153^0
	9.	$145{,}4^0$		10.	$142{,}3^0$

Die restierende Flüssigkeit wurde durch Abdestillieren des Alkohols konzentriert, letzterer auf dem Wasserbade vollständig verjagt und durch dreimaliges Behandeln mit Tierkohle eine vollständige Entfärbung erreicht. Das spezifische Rotationsvermögen der Lösung betrug $[\alpha]_D = 138^0$; das aus ihr gewonnene Osazon begann bei 145^0 zu sintern und schmolz bei $152 - 153^0$. Um aus dieser Lösung die Isomaltose in fester Form auszufällen, wurde auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup konzentriert und in letzteren soviel absoluter Alkohol eingerührt, dass nach dem Umrühren keine bleibende Trübung entstand. Die auf diese Weise erhaltene alkoholische Lösung wurde in dünnem Strahle unter fortwährendem Umrühren in absoluten Alkohol eingetragen. Die sich ausscheidenden Flocken wurden auf die Nutsche gebracht, mit absolutem Alkohol und Aether ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Durch diese Operation wurde die Isomaltose in fester Form als weisses Pulver erhalten.

Zur genaueren Charakterisierung dieses Körpers wurden von demselben Molekulargewichtsbestimmungen nach Raoult, sowie Elementaranalysen ausgeführt.

Die Ersteren ergaben ein Molekulargewicht von 347 gegenüber der theoretischen Zahl 342 für die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Das Ergebnis der Elementaranalysen ist folgendes:

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$
1. C: 42,5 %	42,21 %
2. C: 42,61 %	
1. H: 7,30 %	6,3 %
2. H: 7,05 %	

Die Analysen haben, wie ersichtlich, für Kohlenstoff und Wasserstoff zu hohe Werthe ergeben; die Differenz rührt zweifellos nur von dem zur Fällung verwendeten Alkohol her. Von letzterem ist die Isomaltose nur äusserst schwer zu befreien. Auf diesen Umstand hat bereits Lintner hingewiesen und gezeigt, dass bei Versuchen, den Alkohol durch Anwendung höherer Temperatur zu vertreiben, die Isomaltose Zersetzung erleidet. Will man also eine Zersetzung des Präparates vermeiden, so ist es äusserst schwer, den Alkohol vollständig zu entfernen.

Von dem Osazone, bei dem diese Hindernisse wegfallen, wurden auch bessere Zahlen erzielt:

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{20}O_9(N_2HC_6H_5)_2$
C = 55,19 %	55,38 %
H = 6,51 %	6,15 %

Diese Werte zusammen mit den für $[\alpha]_D$ und den Osazonschmelzpunkt gefundenen Zahlen lassen zur Genüge erkennen, dass wir es mit einem chemischen Individuum, einem Zucker von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, zu thun haben.

Bei späteren Versuchen, die Isomaltose in fester Form zu erhalten, führte das beschriebene Verfahren nicht mehr zum Ziele; die sich ausscheidenden Flocken zogen begierig Wasser an, eine klebrige weisse Masse bildend. Wurde letztere jedoch unter absolutem Alkohol in einem luftdicht

verschlossenen Gefässe aufbewahrt, so erhärtete sie nach einiger Zeit zu einer Masse, die in der Reibschale unter absolutem Alkohol zu einem feinen Pulver zerrieben werden konnte.

II.

Die der Flüssigkeit I entstammenden Fraktionen 1, 2 und 3 wurden vereinigt und auf die beschriebene Weise weiter der fraktionierten Fällung unterworfen. Die Analysen der erhaltenen Fraktionen ergaben folgende Zahlen:

Fraktion	1.	$[\alpha]_D = 162^0$	2.	$[\alpha]_D = 175{,}8^0$
	3.	174^0	4.	171^0

Bevor im Fraktionieren fortgefahren wurde, wurde die Drehung der Mutterflüssigkeit ermittelt und zu 152^0 gefunden.

Fraktion	5.	$[\alpha]_D = 169^0$	6.	$[\alpha]_D = 172^0$
	7.	$169{,}6^0$	8.	$166{,}01^0$
	9.	$159{,}7^0$	10.	$158{,}5^0$
	11.	161^0	12.	161^0

Von der Mutterflüssigkeit wurde die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und mit dem schwach alkoholischen Rückstande weiter fraktioniert.

13. $155{,}9^0$	14. 137^0
15. 139^0	

Die Flüssigkeit selbst drehte 138^0; das aus ihr dargestellte Osazon begann bei 147^0 zu sintern, sein Schmelzpunkt lag bei 152^0.

III.

Die Fraktionen I 3—10 und II 9—15 wurden vereinigt und wiederum der fraktionierten Fällung unterworfen.

1. 171^0	2. 172^0
3. 170^0	4. 171^0

Die Hauptmenge des Alkohols wurde abdestilliert; mit dem restierenden dünnen Syrup wurde die Operation des Fraktionierens fortgesetzt.

5. 171°	6. 159°
7. 158,3°	8. 160°
9. 156°	10. 160°
11. 142,4°	12. 140,2°

Die Drehung der Mutterflüssigkeit betrug 141°; das aus ihr gewonnene Osazon zeigte vollkommen die Eigenschaften des Isomaltosazons.

Das bis jetzt zur Anwendung gelangte Trennungsverfahren der fraktionierten Fällung mit absolutem Alkohol ist äusserst zeitraubend und umständlich. Es wurde dasselbe nun durch ein bequemeres und sicherer zum Ziele führendes ersetzt, welches in folgender Weise vorgenommen wurde:

Das in seine Bestandteile zu zerlegende Gemisch wird in wässeriger Lösung auf dem Wasserbade zur Siedetemperatur erhitzt, nachdem vorher sein Volumen und Trockensubstanzgehalt ermittelt sind. Mit Hilfe dieser Daten kann man den Gesammtwassergehalt berechnen, um ihn bei Herstellung eines Alkohols von bestimmter Konzentration berücksichtigen zu können. Die heisse Flüssigkeit wird nun in dünnem Strahle unter fortwährendem Umschütteln in heissen Alkohol gegossen, dessen Menge und Konzentration so berechnet ist, dass die Gesammtflüssigkeit am Schlusse eine Lösung mit bestimmtem Trockensubstanzgehalt und bestimmter Konzentration darstellt. Zur abgekürzten Bezeichnung der beschriebenen Behandlungsweise ist bei den Trennungsversuchen einfach angegeben:

„Die Substanz wurde in x prozentiger Lösung mit y prozentigem Alkohol behandelt", wobei x den Trockensubstanzgehalt und y den Alkoholprozentgehalt der schliesslich restierenden Gesammtflüssigkeit ausdrücken.

Nach dem Eingiessen der Flüssigkeit in den heissen Alkohol resultiert eine stark milchige Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten der grösste Teil der unlöslichen Substanz ausscheidet; durch kräftiges Schütteln kann auch der Rest der suspendierten Substanz zum Absitzen gebracht werden,

sodass die darüber befindliche Flüssigkeit eine klare Lösung der in dem Alkohol löslichen Bestandteile darstellt. Der auf diese Weise gewonnene Niederschlag wurde mit Wasser aufgenommen, der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt und die Analyse ausgeführt. Von der Flüssigkeit wurde die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert, der Rest des Alkohols auf dem Wasserbade verjagt und die restirende wässerige Lösung ebenfalls analysirt.

IV.

Die Fraktionen II 2—8 und III 1—5 wurden vereinigt und aus der erhaltenen Lösung nach dem ursprünglichen Trennungsverfahren noch folgende Fraktionen erhalten:

1. 173^0 2. 180^0
3. $181{,}6^0$

Dann wurde die Flüssigkeit konzentriert und in 5prozentiger Lösung mit 85prozentigem Alkohol behandelt: Der erhaltene Niederschlag a, drehte 175^0. Die über demselben befindliche Flüssigkeit b. $138{,}5^0$. Das aus letzterer erhaltene Osazon zeigte vollkommen die Eigenschaften des Isomaltosazons.

V.

Die Fraktionen III, 6—12, IV 1—3 und der Niederschlag IV a wurden vereinigt; die Gesammtdrehung der Flüssigkeit ergab sich zu $[\alpha]_D = 168{,}7^0$.

Nach dem Behandeln mit 80prozentigem Alkohol in 5prozentiger Lösung wurden Niederschlag und Mutterflüssigkeit analysiert.

1. Niederschlag: $[\alpha]_D = 184{,}8^0$
2. Flüssigkeit: $[\alpha]_D = 146{,}03^0$

(6 gr Trockensubstanz).

Die wässerige Lösung des Niederschlages wurde abermals mit 80prozentigem Alkohol in 5prozentiger Lösung behandelt; die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit enthielt 1,5 gr Trockensubstanz, welche zum grössten

Teil aus mineralischen und anderweitigen Verunreinigungen bestand. Der Niederschlag selbst zeigte ein spezifisches Rotationsvermögen von 190°. Nach abermaliger Behandlung in 5 prozentiger Lösung mit 85 prozentigem Alkohol war die Drehung nahezu konstant geblieben, sie betrug nämlich 191,08°.

Die auf die beschriebene Weise erzielte Konstanz der Drehung bietet ein bedeutsames Kriterium für die Reinheit der behandelten Substanz, da bei der beschriebenen Behandlungsweise die Verteilung eine ungemein feine und event. noch vorhandene in heissem Alkohol lösliche Körper, wie Isomaltose und Maltose, in Lösung gehen müssten.

Die erhaltene Dextrinlösung wurde zum Syrup eingedampft und aus demselben vermittelst absoluten Alkohols das Dextrin als weisses Pulver ausgefällt; letzteres wurde auf die Nutsche gebracht, mit Alkohol und Äther ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Von dem Dextrinpräparate wurden 3 genaue Analysen in folgender Weise ausgeführt, die die angegebenen Zahlen im Mittel ergaben.

Es wurde eine Dextrinlösung von ca. 4 gr Dextrin in 100 ccm Wasser bereitet, von derselben wurde mittelst Pyknometer das spezifische Gewicht bestimmt: s. G. = 1,022, 10 ccm wurden in der Platinschale bis zur Gewichtskonstanz getrocknet: 3,1 % Trockensubstanz. Diese Trockensubstanz wurde eingeäschert: 0,08 % Asche. Hieraus berechnet:

$$3{,}1 - 0{,}08 = 3{,}02 \text{ Dextrin}$$

α im 2 dcm Rohr = 11,616°

von 25 ccm red. Cu = 0,109 gr

= 0,0946 gr Maltose

$$[\alpha]_D = \frac{11{,}616 \times 100}{3{,}02 \times 1{,}0122 \times 2} = \underline{189{,}99^\circ}$$

Reduktion auf Trockensubstanz als Maltose berechnet:

$$\underline{12{,}523\ \%}.$$

Mit Jodlösung reagierte dieses Dextrin nicht.

Mit Ausnahme der ersten zum grössten Teil aus Eiweisskörpern Asche und sonstigen Verunreinigungen bestehenden Fraktion ist bei der soeben beschriebenen Trennung nichts verloren gegangen. Im Verlaufe derselben konnte kein Körper aufgefunden werden, der die dem Maltodextrin Brown und Morris zukommende Drehung zeigend, nicht mehr zerlegt werden konnte, vielmehr konnten alle Fraktionen in Isomaltose und Dextrin geschieden werden.

Bemerkt sei hier, dass das Gleichbleiben der Drehungen aufeinander folgender Fraktionen bei dem Verfahren wie es im ersten Teile der beschriebenen Trennung zur Anwendung gelangte, und dessen sich auch Brown und Morris bei ihren Arbeiten bedient haben, absolut keine Garantie bietet für die Reinheit dieser Produkte. Zeigen doch die erhaltenen Zahlen, dass die Körper sämmtlich, obgleich die Drehung von fünf aufeinanderfolgenden Fraktionen dieselbe blieb, in Isomaltose und Dextrin geschieden werden konnten.

Auch bei dem folgenden unter gänzlich anderen Versuchsbedingungen ausgeführten Maisch- und Trennungsversuch war ein einem Amyloin Brown und Morris entsprechendes chemisches Individuum nicht zu bemerken.

Für die Herstellung der Stärkeumwandlungsprodukte war im Folgenden die Vorschrift Herzfeld massgebend, um eventuell ein seinem Maltodextrin entsprechendes Präparat zu gewinnen.

Zu diesem Zwecke wurden 1000 gr Kartoffelstärke mit 1 Liter Wasser und 250 ccm Malzaauszug[1]) angerührt und auf 45° C. erwärmt. Das Gemisch wurde in 5 Liter kochenden Wassers eingetragen; hierbei sank die Temperatur auf 70° C. Nachdem noch 225 ccm Malzauszug

[1]) Malzschrot wurde mit Wasser im Verhältnis 1 : 4 30 Minuten bei Zimmertemperatur extrahiert.

zugegeben waren, wurde bei 70° C. bis zur rein roten Jodreaktion gemaischt, eine Bedingung, deren Erfüllung nach 1 Stunde 10 Minuten eintrat. Nach Ablauf dieser Zeit wurde zur Tötung der Diastase aufgekocht und filtriert. Das Filtrat wurde zur Syrupkonsistenz eingedampft; eine Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

$[\alpha]_D = 171{,}7^0$ Reduktion, 30,3 % Maltose,
Osazon: S. P. 152°.

Dieser Syrup wurde mit 90prozentigem Alkohol behandelt. Der nach dem Erkalten am Boden befindliche Syrup (I) drehte 175°, während die darüber befindliche Flüssigkeit (II) ein spezifisches Rotationsvermögen von 161° zeigte.

Der Syrup (I), mit 90 prozentigem Alkohol behandelt, schied sich in den Niederschlag Ia, $[\alpha]_D = 188^0$ und die Flüssigkeit Ib, $[\alpha]_D = 154{,}9^0$.

Ia wurde in Wasser gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Nach Behandeln mit heissem Alkohol zeigte das in der Kälte sich ausscheidende Dextrin ein spezifisches Rotationsvermögen von 196,4°. Nach abermaliger Behandlung mit heissem Alkohol wurde die Drehung zu 196,1° befunden, sie war also dieselbe geblieben.

Die erhaltene Dextrinlösung wurde auf dem Wasserbade zur Syrupkonsistenz eingedampft. Auf flache emaillirte Eisenplatten gegossen wurde der Syrup beim Trocknen im Trockenschrank bei 100° in eine glasartige Masse verwandelt. Letztere wurde zu einem feinen, weissen Pulver zerstossen; die Analysen desselben, welche genau in der Weise, wie pag. 31 bei dem nicht färbenden Dextrin beschrieben, ausgeführt wurden, ergaben im Mittel folgende Zahlen:

$[\alpha]_D = 191{,}27^0$
Reduktion: 5,68 %
Es wurde mit 4,7 prozentiger Lösung gearbeitet.
Mit Jod wurde starke Rotfärbung erhalten.

I A.

Der zur Reinigung von Ia benutzte Alkohol wurde abdestilliert; der Rückstand zeigte nach vollständiger Verjagung des Alkohols auf dem Wasserbade ein spezifisches Ratationsvermögen von $172{,}3^0$.

Nach dem Behandeln mit heissem Alkohol drehte der Niederschlag:

1. $183{,}9^0$.

Die darüber befindliche Flüssigkeit zeigte:

2. $[\alpha]_D = 159{,}5^0$.

II.

Hierin sind enthalten die im Anfang gewonnene Hauptfraktion mit der Drehung 161^0 und Ib mit der Drehung $154{,}9^0$. Die Gesammtflüssigkeit, der fraktionierten Fällung mit absolutem Alkohol, wie sie pag. 25 beschrieben, unterworfen, lieferte folgende Fraktionen:

1. $182{,}8^0$	2. $173{,}3^0$
3. $169{,}6^0$	4. $168{,}7^0$
5. 170^0	6. 171^0

Der Mutterflüssigkeit wurde IA_2 mit der Drehung $159{,}5^0$ zugegeben und das Ganze, welches eine Gesammtdrehung von $157{,}1^0$ zeigte, in 5 prozentiger Lösung mit 85 prozentigem Alkohol behandelt; hiedurch entstand ein Niederschlag:

7a) $= 179^0$

und die Flüssigkeit 7b) $= 155^0$.

7b) wurde durch Behandeln mit 85 prozentigem Alkohol in 5 prozentiger Lösung geschieden in

8a) $= 183^0$

8b) $= 153^0$

8b) in 5 prozentiger Lösung mit 90 prozentigem Alkohol behandelt, ergab:

9a) $= 170{,}1^0$

9b) $= 144$.

Um die letzten Mengen Dextrin aus 9b) (enthaltend 100 gr Trockensubstanz) zu entfernen, wurden mehrere kleine Fraktionen auf die pag. 25 angegebene Art und Weise ausgeführt. Die erhaltenen Fraktionen drehten

α) 166,1° β) 160°

γ) 136°.

Die Drehung der Mutterflüssigkeit wurde zu 140° gefunden, das aus ihr gewonnene Osazon zeigte vollkommen die Eigenschaften des Isomaltosazons.

III.

Hierin sind enthalten:

II Fraktion 1—6, II 7a, 8a, 9a und IA_1.

Gesammtdrehung: $[\alpha]_D = 178{,}4°$.

Nach dem Behandeln mit 80 prozentigem Alkohol in 5 prozentiger Lösung erhielt man:

1a) = 189,3° 1b) = 167,7°.

1a) wurde nochmals mit 80 prozentigem Alkohol in 5 prozentiger Lösung behandelt:

2a) 194° 2b) 177°.

IV.

III 1b), 2b), II 9b α), 9b β), wurden vereinigt; die Gesammtdrehung betrug 167,2°. Der durch Behandeln mit 80 prozentigem Alkohol in 10 prozentiger Lösung abgeschiedene Niederschlag:

a) drehte 177°,

die Flüssigkeit b) 156,3°.

a) wurde in 5 prozentiger Lösung mit 80 prozentigem Alkohol behandelt. Man erhielt so

a_1) mit 186° und a_2) mit 167,1°.

a_1) wurde weiter mit 80 prozentigem Alkohol in 5 prozentiger Lösung behandelt:

$a_1 \alpha$ drehte 188°

$a_1 \beta$ drehte 186°.

$A_1\beta$ zeigte keine Jodreaktion mehr, während bei $a_1\alpha$ mit Jod eine braunrote Jodreaktion erhalten wurde. Hiernach sowohl als auch nach den erhaltenen Drehungsdaten haben wir hier eine Dextrinlösung, die zum grössten Teil aus dem sich mit Jod nicht färbenden Dextrin bestehend, durch geringe Mengen des mit Jod eine rote Reaktion gebenden Dextrins verunreinigt ist. Die Gesammtmenge der hier vorliegenden Trockensubstanz betrug jedoch nur 5 gr, eine Menge, die zu näherer Untersuchung und weiterer Verarbeitung nicht ausreichend war.

V.

Hierin sind enthalten IV b $[\alpha]_D = 156{,}3^0$ und IV a_2 $[\alpha]_D = 167{,}1^0$.

Gesammtdrehung: $[\alpha]_D = 161^0$.

Die nach pag. 25 ausgeführten, sehr kleinen Fraktionen zeigten folgende Drehungen:

1. $172{,}1^0$ 2. $173{,}9^0$
3. 145^0 4. 144^0

Die Mutterflüssigkeit selbst drehte 144^0.

VI.

Hierin sind enthalten die Fraktionen V 1—4. Nach dem Behandeln mit 85 prozentigem Alkohol wurde nach dem Erkalten ein Niederschlag erhalten, der sich nach dem Abdestillieren des Alkohols und nach näherer Untersuchung als aus Mineralstoffen zusammengesetzt erwies. Die Menge des Niederschlages betrug 2,4 gr; die Gesammttrockensubstanz der Fraktionen V 1—4 war 5,1 gr.

Wegen der geringen Menge der in der Mutterflüssigkeit noch enthaltenen Substanz (2,7 gr) konnte eine weitere Reinigung und Verarbeitung nicht vorgenommen werden.

Wie bereits oben erwähnt und aus der beschriebenen Trennung ersichtlich sind Körper von der Eigenschaft der Amyloïne unter den Maischprodukten nicht

vorhanden, die erhaltenen Daten berechtigen vollkommen zur Negierung dieser Substanzen.

Was Brown und Morris unter Händen gehabt und als Maltodextrin beschrieben haben, kann hiernach nichts anderes gewesen sein, als ein Gemisch von Isomaltose und Dextrin, und zwar ungefähr 67 % Dextrin und 33 % Isomaltose.

Dasselbe gilt für das Maltodextrin Herzfeld's, für welches sich nach Berechnung ungefähr 74 % Isomaltose und 26 % Dextrin ergeben.

Wie aus den angeführten Zahlen ersichtlich, bestand das von Herzfeld „Maltodextrin" benannte Gemisch zum grössten Teile aus Isomaltose, während das Brown und Morris'sche Präparat als wesentlichen Bestandteil das Dextrin aufzuweisen hat. Hieraus mag sich auch die Verschiedenheit in den Angaben über die Vergärbarkeit erklären, wenn es auch auf den ersten Blick merkwürdig erscheint, dass Herzfeld eine vollständige Vergärung seines Maltodextrins erzielt haben will. Bedenkt man jedoch, dass zur Ausführung der Versuche von dem genannten Forscher Presshefe verwendet wurde, so wird auch dieser Widerspruch sofort beseitigt. Die käufliche Presshefe enthält nämlich noch beträchtliche Mengen von Schizomyceten, unter denen namentlich das Milchsäurebakterium niemals fehlt. Diese Beimischungen bewirken sehr oft bei Gärungen, die mit einer solchen verunreinigten Hefe ausgeführt werden, dass die gewonnenen Resultate wesentlich von denen mit Reinhefe erhaltenen abweichen, eine Thatsache, von der ich mich im Verlaufe des die Gärung der nichtkrystallisierbaren Produkte behandelnden Teiles dieser Arbeit genugsam zu überzeugen Gelegenheit hatte.

Kommt einerseits das Maltodextrin Herzfeld's der reinen Isomaltose in seiner Zusammensetzung sehr nahe, so ist es andererseits auch unzweifelhaft, dass Herzfeld die Isomaltose selbst unter Händen gehabt hat. Bei seinen

Bemühungen nämlich durch Behandeln mit Aethyl- resp. Methylalkohol dem süss schmeckenden Syrup, aus dem das Erythrodextrin ausgefällt war, krystallisierte Maltose abzugewinnen, erhielt er diesbezüglich stets negative Resultate; doch gelang es ihm „einen kleinen Teil einer Substanz zu isolieren, welcher nahezu das Reduktionsvermögen der Maltose zeigte, auf keine Weise aber krystallisiert erhalten werden konnte.“ Den Grund für dieses Verhalten sucht Herzfeld in einer geringen Verunreinigung der vermeintlichen Maltose durch einen unkrystallisierbaren Körper. Ungezwungener erscheint nach den Arbeiten Lintners, dass diese Substanz Isomaltose gewesen, auf welche alle die von Herzfeld angeführten Eigenschaften passen; sicherer wird diese Vermutung noch gestellt durch die bereits oben erwähnte, durch die Osazonprobe bewiesene Thatsache, dass beim Maischen bei 70° C gar keine oder nur äusserst geringe Mengen von Maltose entstehen. Hätte Herzfeld das vorzügliche Reagens Fischers „das Phenylhydrazin“ damals schon zur Verfügung haben können, ihm wäre die neue Zuckerart sicher nicht entgangen; mit den damaligen Hülfsmitteln lag allerdings eine Entdeckung der Isomaltose nicht im Bereiche der Möglichkeit.

Wenden wir uns nun zur Betrachtung der Produkte, die denn eigentlich bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke entstehen, so sehen wir, wenn wir hier von der Maltose abstrahieren, einzig und allein Isomaltose und Dextrin als resultierende Körper auftreten. Die Eigenschaften der Isomaltose sind durch die Arbeiten Lintner's, sowie durch die vor kurzem erschienene Abhandlung Lintner's und Düll's[1]) so klar gestellt, dass ihrer Auffindung und Isolirung sich keine besonderen Schwierigkeiten mehr in den Weg stellen. Anders liegen die Verhältnisse bei dem Dextrin. Auch im Folgenden ist es nicht gelungen

[1]) Zeitschrift f. ang. Chemie 1892, Heft 9.

hier vollständige Klarheit zu schaffen, die gemachten Beobachtungen sollen jedoch im Folgenden mitgeteilt werden. Das mit Jod sich nicht färbende Dextrin, das Achroodextrin, zeigt ein spezifisches Rotationsvermögen von $[\alpha]_D = 189{,}99^0$; sein Reduktionsvermögen in 3prozentiger Lösung beträgt 12,523 % auf Trockensubstanz als Maltose berechnet.

Ein nicht reduzierendes Dextrin konnte nicht erhalten werden. Den Grund für dieses Verhalten der Dextrine finden wir in der bereits citierten Abhandlung von Scheibler und Mittelmeier[1]). Die genannten Autoren haben die Aldehydnatur der Dextrine nachgewiesen und zugleich dargelegt, dass Brown und Morris u. A., welche durch Behandeln ihrer Präparate mit oxydierenden Agentien die Dextrine als nicht reduzierende Körper erhalten haben, den Charakter derselben durch Überführen der Aldehydgruppe in die Carboxylgruppe vollständig verändert haben. Dass auch in den vorliegenden Fällen das Reduktionsvermögen der Dextrine nicht etwa, wie Brown und Morris u. A. angenommen haben, Verunreinigungen durch Zucker zuzuschreiben ist, das wird durch das zur Anwendung gelangte Reinigungsverfahren, wie bereits erwähnt, vollständig sicher gestellt.

Ausser dem Achroodextrin wurde noch ein mit Jod sich rot färbendes Dextrin — Erythrodextrin — erhalten. Für dasselbe hat sich ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 191{,}27^0$, ein Reduktionsvermögen von 5,68 % auf Trockensubstanz als Maltose berechnet in 4,7prozentiger Lösung ergeben.

Gemachte Beobachtungen lassen vermuten, dass die Färbung mit Jod, sowie die im Vergleich zum Achroodextrin erhöhte Drehung und niedrigere Reduktion einzig und allein von einer Beimengung löslicher Stärke herrühren. Lässt man nämlich einen Syrup von Erythrodextrin einige Tage bei 0° im Eisschrank stehen, so wird derselbe milchig getrübt; bei der Behandlung mit Eiswasser wird ein weisser Niederschlag

[1]) Ber. d. d. chem. G. 1891, 301.

erhalten. Es wurden nun eine ganze Reihe von Trennungsversuchen angestellt, mit Alkohol, mit Aether, mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, mit Barytwasser, durch Ausfrieren, ohne dass eine vollständige Trennung erzielt wurde.

Trotz alledem sind die Anzeichen, welche auf eine Beimischung löslicher Stärke hinweisen, sehr gewichtige, sodass die Annahme, dass Isomaltose und ein Dextrin — Achroodextrin — neben Maltose die einzigen Maischprodukte sind, sich einer grossen Wahrscheinlichkeit erfreuen darf.

Im Anschluss hieran ist zu erwähnen, dass bereits von Musculus[1]) und später von Salomon[2]) die Ansicht ausgesprochen ist, dass das Dextrin seine rote Färbung mit Jod einer Beimischung löslicher Stärke verdanke.

Der sichere Beweis für diese Annahme wird erst gebracht, wenn es gelungen ist, eine vollständige Trennung der löslichen Stärke von dem Dextrin herbeizuführen.

III. Ueber die Gärfähigkeit der nicht krystallisierbaren Produkte der Einwirkung der Diastase auf Stärke.

Die Vergärbarkeit der Dextrine ist eine viel diskutierte Frage, welche bald in dem einen, bald in dem andern Sinne beantwortet wurde.

Während Biot und Persoz[3]) die Vergärbarkeit des Dextrins behaupteten, leugnete Persoz[4]) kurz darauf in einer gemeinschaftlichen Arbeit mit Payen die Eigenschaft desselben, die Gärung zu erleiden und ein Jahr später gelangte

[1]) Hoppe-Seiler, Zeitschr. f. Physiologie 1880.
[2]) Z. f. pr. Chemie 1883.
[3]) Annal. chim. et phys. 1833 T. 53 p. 83.
[4]) » » » » 1834 56 361.

auch Guérin-Varry[1]) zu dem gleichen Resultate. Barfoed[2]) hat diese Frage wieder aufgegriffen und gelangte dabei zu dem Schlusse, dass das Dextrin vergärbar sei. Zu demselben Resultate gelangten Medicus und Immerheiser[3]). Auf die Versuche der letzteren werde ich weiter unten ausführlicher zurückkommen.

Neue Gesichtspunkte, welche es geboten, die Frage nach der Vergärbarkeit der Dextrine von neuem aufzugreifen, und welche es hoffen liessen, dieselbe der endgiltigen Entscheidung entgegenzuführen, entsprangen der durch die epochemachenden Untersuchungen E. Chr. Hansens gebotenen Möglichkeit, reine Hefe zur Gärung zu verwenden, ferner der Entdeckung der Isomaltose.

Unter Vergärbarkeit schlechthin verstand man nun die Fähigkeit eines Körpers durch Sacharomyces cerevisiae Gärung zu erleiden. Allein, ehe man die Reinhefe kannte, hatte man neben Sacharamyces stets andere Mikroorganismen, welche sich an der Vergärung der zu untersuchenden Substanzen irgend wie beteiligen konnten. Ein klares Bild über die Vergärbarkeit ist daher nur mit Anwendung völlig reiner Hefe zu erzielen. So wurde denn auch zu den folgenden Versuchen eine völlig rein gezüchtete Oberhefe verwendet.

Was dann die Isomaltose anbetrifft, so sprach ihr Vorkommen im Biere dafür, dass dieselbe schwer, wenn nicht unvergärbar sei.

Indessen wurde die Vergärbarkeit der Isomaltose durch Lintner[4]) nachgewiesen und zwar ergab sich hierbei folgendes:

Bei Anwendung entsprechender Hefemengen ist eine vollständige Vergärung der Isomaltose zu erzielen, während bei Anwendung kleiner Hefemengen eine wenn auch sehr

[1]) Annal. chim. et phys. 1835, T. 60 p. 69.
[2]) Journal f. pr. Chem. Bd. 6. 334.
[3]) Zeitsch. f. anal. Chemie 1891. 30. 665.
[4]) Z. f. ges. Br. 1892. 11.

kleine Zuckermenge unvergoren bleibt. Jedoch vergärt die Isomaltose weit weniger energisch als Rohrzucker, Invertzucker, Dextrose und Maltose.

Bezüglich der Einwirkung des Invertins auf die Isomaltose ergab sich, dass nicht Maltose, sondern Dextrose gebildet wird. Auch auf Maltose wirkt das Invertin dextrosebildend ein, Dextrin dagegen bleibt unverändert.

Wenn nun die Unvergärbarkeit der Dextrine nachgewiesen werden konnte, so erklären sich die widersprechenden Angaben über die Vergärbarkeit der Dextrine ausser durch die Anwendung mehr oder weniger unreiner Hefe hauptsächlich damit, dass die einen isomaltosehaltiges, die andern isomaltosefreies Material anwendeten.

Zur Entscheidung dieser Frage sind folgende Gärversuche von mir angestellt worden.

50 gr Erythrodextrin[1]) wurden in Wasser gelöst, mit 90 ccm Nährlösung[2]) versetzt und das Ganze auf 300 ccm mit Wasser aufgefüllt. Mit einem kleinen in $^1/_{10}$ Grade geteilten Ballingschen Aräometer wurde die Trockensubstanz zu 10,4% gefunden; die Drehung betrug $[\alpha]_D = 124^0$ (infolge des Pepton- und Mineralstoffgehaltes ist die Drehung bedeutend herabgedrückt. Pepton zeigt eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D = -75{,}7^0$).

Je 100 ccm der sterilisierten Dextrinlösung wurden mit soviel Oberhefe zur Gärung angesetzt, als sich bei minimaler Aussaat im Pasteur'schen Kolben bei 25° C. entwickelt hatte. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit wurde der Trockensubstanzgehalt und die Drehung bestimmt.

Ersterer musste natürlich ein wenig steigen, da von der Hefe geringe Mengen abgegeben wurden. Die Resultate sind folgende:

---

[1]) pag. 33.

[2]) Die Nährlösung enthielt 10% Pepton, 5% KH_2PO_4, 2,5% $MgSO_4$, 0,5% aufgeschlämmtes $Ca_3P_2O_8$.

I.	II.
nach 24 Stunden	nach 9 Tagen
Trockensubstanz = 10,5 %	Trockensubstanz = 10,8 %
$[\alpha]_D = 125{,}3^0$	$[\alpha]_D = 124{,}5^0$

III.

nach 27 Tagen

Trockensubstanz = 11,4 %

$[\alpha]_D = 123{,}8^0$.

Wie ersichtlich ist das Dextrin bei Anwendung zuckerfreien Materials und der nötigen Vorsichtsmassregeln vollständig unvergärbar. Bei den beschriebenen Versuchen setzte sich die zugegebene Hefe sehr rasch zu Boden, die darüber befindliche Flüssigkeit blieb während der 27 Tage ganz hell und nicht die Spur einer Gasentwicklung war zu bemerken.

Anders gestalten sich diese Verhältnisse, wenn statt reiner Hefe käufliche Presshefe zur Anwendung gelangt. Folgender Versuch veranschaulicht diese Verhältnisse:

Die zu Versuch I verwendete Dextrinlösung wurde auf 150 ccm aufgefüllt. 100 ccm hiervon mit 7,1 % Trockensubstanz und einer Drehung von $\alpha = 8{,}9$ %, $[\alpha]_D = 125{,}3^0$, wurden mit käuflicher Presshefe angesetzt. Bereits am vierten Tage war Kahmhautbildung bemerkbar. Nach 9 Tagen wurde die Gärflüssigkeit, die einen widerlichen Geruch nach Fäulnisprodukten zeigte, analysiert:

α vor der Gärung	α nach der Gärung
$8{,}9^0$	$5^0\ 33'$.

Die Gärflüssigkeit wurde klar filtriert und in einer Flasche mit Gärverschluss sich selbst überlassen. Bereits nach 3 Tagen war wiederum eine Kahmhautbildung zu bemerken und eine geringe Gasentwicklung hatte begonnen. Man sieht, welchen Täuschungen man bei Anwendung nicht reiner Hefe ausgesetzt ist. Da Medicus und Immerheiser sich bei ihren Versuchen unreiner Hefe bedienten, so ist es schon glaublich, dass sie unter erneuter Hefezugabe und

bei langer Einwirkungsdauer durch das Polarimeter die Abwesenheit von Dextrin angezeigt erhielten; die auf diese Weise erhaltenen Resultate berechtigen sie aber keineswegs „die Vergärbarkeit der Dextrine als erwiesen zu betrachten.“[1])

Mit Achroodextrin wurde folgender Gärversuch ausgeführt:

ca. 5 g Achroodextrin wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit 5 ccm Nährlösung[2]) versetzt und die auf 50 ccm aufgefüllte Flüssigkeit analysiert.

Trockensubstanz: 5,6 % α im 1 Dez. rohr: 8°

$[\alpha]_D = 142{,}8°$

Die so präparirte Dextrinlösung wurde mit der pag. 42 angegebenen Menge Oberhefe zur Gärung angesetzt und 10 Tage der Einwirkung der Hefe bei 25° C überlassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde der Trockensubstanzgehalt und die Drehung bestimmt:

Trockensubstanz: 5,8 % α im 1 Dez. rohr $= 8{,}02°$

$[\alpha]_D = 138{,}27°$.

Praktisch von Interesse war nun noch zu erfahren, wie sich die Vergärbarkeit der Isomaltose in einem Gemisch von Maltose und Dextrin herausstelle; ob die Maltose zuerst vergäre und wie die Ernährungsbedingungen der Hefe die Vergärbarkeit beeinflussen.

Zu diesem Zwecke wurden 200 gr Kartoffelstärke mit 1200 ccm Wasser verkleistert, der Kleister mit 0.5 gr Diastase verflüssigt und drei Stunden bei 60—62° C gemaischt.

Die hierbei beobachteten Jodreaktionen sind folgende:

nach 10 Min.:	blau	nach 30 Min.:	braun
15 „ :	violett	35 „ :	braun
20 „ :	weinrot	40 „ :	braungelb
25 „ :	rotbraun	45 „ :	gelb.

[1]) Eine eingehendere Widerlegung der Arbeit von Medicus und Immerheiser s. Lintner, Z. f. ang. Chemie 1892, 11.

[2]) Siehe pag. 42 Anmerkung.

Nach Verlauf von drei Stunden wurde zur Tötung der Diastase aufgekocht, filtriert und abgekühlt; das Filtrat zeigte eine Reduktion von 10,08 %.

Mit je 200 ccm dieser Lösung wurden vier Erlenmeyer Kölbchen beschickt, diesen die unten angegebenen Nährstoffmengen beigegeben und mit Oberhefe 54 Stunden bei 25° C gären gelassen. Die Menge der zugesetzten Hefe war gleich der, welche sich in 100 ccm gehopfter Würze von 14 % B. bei 23° C aus einer minimalen Aussaat im Pasteur'schen Kolben entwickelt hatte. Nach Ablauf der 54 Stunden wurde auf 500 ccm aufgefüllt und filtriert. Im Filtrate wurde die Reduktion bestimmt und auf die ursprüngliche Flüssigkeit umgerechnet.

Versuch I.

Nährstoffzusatz: 20 ccm einer 10 % Peptonlösung,
20 „ „ 5 % Monokaliumphosphatlösung,
20 „ „ 2,5 % Magnesiumsulfatlösung,
in der 0,5 gr Kalkphosphat auf 100 ccm aufgeschlämmt waren.

Reduktion nach der Gärung: 0,51 %
Vergärungsgrad: . . . . . 94,9 %.

Bei der Osazonprobe wurde kein krystallisierendes Osazon, nur eine Trübung erhalten.

Versuch II.

Nährstoffzusatz: wie bei I ohne Pepton.

Reduktion nach der Gärung: 4,78 %
Vergärungsgrad: . . . . . 52,62 %.

Bei der Osazonprobe wurde ein Osazon erhalten, welches bei 151° schmolz, bei 145° sinterte; also nur Isomaltosazon.

Versuch III.

Nährstoffzusatz: 20 ccm einer 5 % Monokaliumphosphatlösung.

Reduktion nach der Gärung: 5,9 %,
Vergärungsgrad: . . . . . 41,4 %.

Osazon: sinterte bei 147°. S. P. 152°, also reines Isomaltosazon.

Versuch IV.

Ohne Nährstoffzusatz.

Reduktion nach der Gärung: 5,22 %,
Vergärungsgrad: . . . . . 48,2 %.

Osazon: S. P. 153°. Isomaltosazon.

Bei allen Versuchen war also die Maltose vollständig vergoren. War eine genügende Menge stickstoffhaltiger Nährsubstanz vorhanden, so war dies hinsichtlich der Isomaltose ebenfalls der Fall; zu bemerken ist, dass ein Zusatz von Monokaliumphosphat gärungshemmend wirkt.

Die in Versuch I resultierende Reduktion rührt zweifellos nur von Dextrin her; um dieses sicher festzustellen, wurde folgender Versuch ausgeführt.

Die nach der Gärung von Versuch II resultierende Flüssigkeit wurde mit Peptonlösung versetzt und 48 Stunden mit reiner Oberhefe gären gelassen. Nach Ablauf der Gärung wurde die Flüssigkeit analysiert; rührte nun die Reduktion in Versuch I von Dextrin her, so musste die Analyse Zahlen ergeben, die auf Trockensubstanz berechnet, auf Dextrin stimmten. Dies war nun, wie die folgenden Daten zeigen, thatsächlich der Fall; es ergab sich nämlich:

$$[\alpha]_D = 189°,$$

Reduktion: 10,1 %.

Um diese Zahlen der Richtigkeit möglichst nahe zu bringen, musste natürlich das in der Lösung enthaltene Pepton und Mineralstoffe in Rechnung gezogen werden. Dies geschah auf folgende Weise: Zuerst wurde die Drehung des reinen Peptons bestimmt und zu

$$[\alpha]_D = -75{,}7°$$ gefunden.

In der zu untersuchenden Lösung wurde der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl bestimmt und aus der erhaltenen

Zahl durch Multiplikation mit 6,25 der Peptongehalt berechnet. Dann wurde die Asche bestimmt. Diese beiden Faktoren wurden berücksichtigt; auf diese Weise gelangte man zu den oben angeführten Zahlen. Haben dieselben auch keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit, so lassen sie doch zur Genüge, zumal auch hier kein krystallisierendes Osazon erhalten werden konnte, erkennen, dass Isomaltose nicht mehr vorhanden, dass in Versuch I die Reduktion von unvergärbarem Dextrin herrührt.

Bei den obigen Gärversuchen war bei Unterbrechung derselben in den mit Nährlösung versetzten Kölbchen die Gärung beendet, während die ohne Nährstoffzusatz angesetzten Versuche noch eine lebhafte Gasentwicklung zeigten. Wurden jedoch die Gärflüssigkeiten erst, nachdem auch in den nährstofffreien Kölbchen die Kohlensäureentwicklung aufgehört, der Analyse unterworfen, so ergab sich, dass der Vergärungsgrad in beiden Kölbchen der Gleiche.

Welche Bedeutung diese Tatsache für die Erklärung der Nachgärung besitzt, wie sie zuerst von Lintner in seiner bereits zitierten Arbeit gegeben ist, ist ohne weiteres ersichtlich. Folgender Versuch veranschaulicht diese Verhältnisse.

Kartoffelstärke wurde mit Malzauszug bis zur rein roten Jodreaktion gemaischt. Nach dem Aufkochen, Filtrieren und Abkühlen wurde die Reduktion bestimmt und zu 8,75 % gefunden.

Je 200 ccm des Filtrates wurden in zwei Erlenmeyer Kölbchen mit der pag. 42 angegebenen Hefemenge versetzt; die Gärung dauerte 72 Stunden bei 27° C; Versuch I erhielt die pag. 45, Versuch I angegebene Menge von Nährstoffen zugesetzt; die Reduktion wurde auf die ursprüngliche Flüssigkeit berechnet.

Versuch I.

Mit Nährlösung.

Reduktion nach der Gärung: 1,75 %.

Versuch II.

Ohne Nährlösung:

Reduktion nach der Gärung: 1,91 %.

IV. Vom Verlaufe des Maischprozesses im Allgemeinen.

Um Aufschluss darüber zu erhalten, ob sich Isomaltose unter verschiedenen Bedingungen bildet und um ein klares Bild des diastatischen Prozesses zu gewinnen, wurden Versuche über den allgemeinen Verlauf des Maischprozesses unternommen.

Die zu diesem Zwecke angestellten Versuche wurden in Versuchsreihen zu je 6 Einzelversuchen ausgeführt; die Ausführung der Letzteren geschah in folgender Weise:

50 gr Kartoffelstärke wurden mit 300 ccm Wasser verkleistert; dieser Kleister wurde mit einer bestimmten Menge Diastase verflüssigt. Vom Punkte der Verflüssigung an gerechnet, wurde eine bestimmte Zeit bei konstanter Temperatur gemaischt. Nach Ablauf der Zeitdauer wurde zur Tötung der Diastase aufgekocht, die Maische nach dem Abkühlen im Messkolben auf 500 ccm aufgefüllt und filtriert. Im Filtrate wurde das Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung gravimetrisch bestimmt und auf Trockensubstanz in Prozenten als Maltose berechnet; ausserdem wurde das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ festgestellt; die Trockensubstanz wurde aus dem spezifischen Gewichte vermittelst des Faktors 3,86 berechnet.

Die Genauigkeit dieses Faktors ist durch Brown und Heron u. A. genügend erprobt; ein Beispiel zeige die Anwendung derselben:

spez. Gewicht der Lösung = 1,043

$$\text{Trockensubstanz} = \frac{(1{,}043 \times 1000) - 1000}{3{,}86} = 11{,}139\ \%.$$

Die auf sechs Einzelversuche, also auf eine Versuchsreihe treffende Diastasemenge, wurde mit Wasser fein zerrieben und in ein 150 ccm fassendes Messkölbchen gegeben. Nach dem Auffüllen bis zur Marke wurde in ein anderes 150 ccm fassendes Kölbchen filtrirt und mit Wasser bis zur Marke aufgewaschen. Von dieser Diastaselösung wurden 25 ccm für einen Einzelversuch verwendet. Anstatt der auf diese Weise bereiteten Diastaselösung gelangte in einer Anzahl von Versuchen ein aus 1 Teil Darrmalzschrot und vier Teilen Wasser hergestellter Malzauszug zur Verwendung.

Aus der grossen Zahl der ausgeführten Versuche seien hier vierundzwanzig (vier Versuchsreihen) bei dem von Kjeldahl für Diastase angegebenen Temperatur-Optimum angestellte angeführt:

Versuchsreihe I.

Verwendete Diastasemenge: 1 gr. Temp.: 58—63 ° C.

Versuch a. Maischdauer: 10 Minuten
Jodreaktion: tiefblau
Reduktion: 26,6 %
$[\alpha]_D$: 176,2 °.

Versuch b. Maischdauer: 20 Minuten
Jodreaktion: rot
Reduktion: 45,5 %
$[\alpha]_D$: 164,1 °.

Versuch c. Maischdauer: 40 Minuten
Jodreaktion: rotbraun
Reduktion: 62,35 %
$[\alpha]_D$: 152,2 °.

Versuch d. Maischdauer: 1 Std. 20 Minuten
Jodreaktion: Farbe des Jods
Reduktion: 65,9 %
$[\alpha]_D$: 152,1 °.

Versuch e. Maischdauer: 3 Stunden
Jodreaktion: —
Reduktion: 66,9 %
$[\alpha]_D$: 151,2 °.

Versuch f. Maischdauer: 5 Stunden
Jodreaktion: —
Reduktion: 68,4 %
$[\alpha]_D$: 151°.

Versuchsreihe II.

Verwendete Diastasemenge: 0,75 gr.
Temperatur: 58—63° C.

Versuch a. Maischdauer: 10 Minuten
Jodreaktion: tiefblau
Reduktion: 20,96 %
$[\alpha]_D$: 177°.

Versuch b. Maischdauer: 20 Minuten
Jodreaktion: dunkelrot
Reduktion: 38,8 %
$[\alpha]_D$: 167,9°.

Versuch c. Maischdauer: 40 Minuten
Jodreaktion: hellrot.
Reduktion: 52,1 %
$[\alpha]_D$: 158,4°.

Versuch d. Maischdauer: 1 Stunde 20 Minuten
Jodreaktion: Farbe des Jods.
Reduktion: 58,5 %
$[\alpha]_D$: 153,8°

Versuch e. Maischdauer: 3 Stunden
Jodreaktion: —
Reduktion: 66,7 %
$[\alpha]_D$: 151°.

Versuch f. Maischdauer: 5 Stunden
Jodreaktion: —
Reduktion: 66,8 %
$[\alpha]_D$: 151°.

Versuchsreihe III.

Verwendete Diastasemenge: 0,5 gr.
Temperatur: 58—63° C.

Versuch a. Maischdauer: 10 Minuten
Jodreaktion: blau.
Wegen kleisteriger und milchiger Beschaffenheit nicht analysierbar.

Versuch b. Maischdauer: 20 Minuten
Jodreaktion: blau
Reduktion: 21,31 %
$[\alpha]_D$: 182,8°.

Versuch c. Maischdauer: 40 Minuten
Jodreaktion: rotblau.
Reduktion: 35,1 %
$[\alpha]_D$: 162,6°.

Versuch d. Maischdauer: 1 Stunde 20 Minuten
Jodreaktion: violett
Reduktion: 56,1 %
$[\alpha]_D$: 158°.

Versuch e. Maischdauer: 3 Stunden
Jodreaktion: —
Reduktion: 57,7 %
$[\alpha]_D$: 154°,

Versuch f. Maischdauer: 5 Stunden
Jodreaktion: —
Reduktion: 58 %
$[\alpha]_D$: 154°.

Versuchsreihe IV.

Verwendete Diastasemenge: 0,25 gr.
Temperatur: 58 — 63° C.

Versuch a. Maischdauer: 10 Minuten
Jodreaktion: blau.
Wegen kleisteriger und milchiger Beschaffenheit nicht analysierbar.

Versuch b. Maischdauer: 20 Minuten
Jodreaktion: blau.
Wegen kleisteriger und milchiger Beschaffenheit nicht analysierbar.

Versuch c. Maischdauer: 40 Minuten
Jodreaktion: blau
Reduktion: 21,34 %
$[\alpha]_D$: 179,6°.

Versuch d. Maischdauer: 1 Stunde 20 Minuten
Jodreaktion: blau
Reduktion: 33 %
$[\alpha]_D$: 171,9°.

Versuch e. Maischdauer: 3 Stunden
Jodreaktion: violett
Reduktion: 40,89 %
$[\alpha]_D$: 164,86°.

Versuch f. Maischdauer: 5 Stunden
Jodreaktion: rot
Reduktion: 45,5 %
$[\alpha]_D$: 164,14°.

Um eine bessere Übersicht zu gewinnen, wurden die Resultate graphisch dargestellt, die zu den angeführten vier Versuchsreihen gehörigen Kurven sind im Anhange wiedergegeben.

Sämmtliche, sowohl die mit Diastase als auch die mit Malzauszug ausgeführten Maischversuche ergaben in Uebereinstimmung mit älteren Angaben, dass die Zuckerproduktion, ermittelt aus der Reduktion, sobald sie eine gewisse Grenze erreicht hat, keine merkliche Steigerung mehr erfährt.

Diese Reaktionsgrenze wurde stets bei einem 66—68 % entsprechenden Reduktionsvermögen gefunden; die Angaben Brown und Morris, Brown und Herons u. a., nach welchen 80—81 % diese Reaktionsgrenze darstellt, konnten durch kein einziges der Resultate, welche ca. 80 mit den verschiedensten Mengen Diastase und Malzauszug ausgeführte Maischversuche ergaben, bestätigt werden. In Uebereinstimmung mit den erhaltenen Resultaten stehen die Ergebnisse der Untersuchungen Kjeldahl's, entsprechend der von O'Sullivan aufgestellten Gleichung I.

Ist Letztere auch weit davon entfernt, den qualitativen Verlauf des diastatischen Prozesses richtig zum Ausdruck zu bringen, so stellt sie doch das richtige Verhältniss der Gesammtreduktion zur Nichtreduktion dar.

Auch das spezifische Drehungsvermögen der Maischprodukte nähert sich einer bestimmten Grenze. Sobald nämlich ein Rotationsvermögen von 151—154° erreicht ist, bleibt dasselbe bei weiterer Einwirkung der Diastase konstant unter Zunahme des Reduktionsvermögens.

Hieraus ergiebt sich, dass eine Umwandlung eines Maischproduktes in ein anderes von gleicher Drehung aber höherem Reduktionsvermögen vor sich gehen muss. Da nun nach Lintner die Isomaltose, ein Maischprodukt, durch Diastase in die gleich drehende aber höher reduzierende Maltose umgewandelt wird, so ist offenbar die erwähnte Auffälligkeit in dem Verhältniss des Drehungsvermögens zum Reduktionsvermögen in diesem Verwandlungsprozesse zu suchen. Auch die der Drehungsgrenze entsprechenden Zahlen sind die von O'Sullivans Gleichung I geforderten.

Von grösstem Interesse war es nun, zu erfahren, welche Produkte, Isomaltose oder Maltose, oder in welchen Mischungsverhältnissen, dieselben in den einzelnen Maischphasen neben Dextrin vorlagen.

Das einzige Hülfsmittel, das uns zu Gebote steht, um hier Aufschluss zu erlangen, ist die Osazonprobe. Doch auch diese erweist sich nicht immer als ganz zuverlässig, indem ganz geringe Mengen von Maltose nicht angezeigt werden. Eine weitere Fehlerquelle bei der Osazonprobe liegt in der schwierigen Reinigung der Osazone vom Dextrinosazon, einer gallertartigen Masse; dieselbe ist zwar in Wasser leicht löslich, doch aus Gemischen schwierig vollständig zu entfernen.

Ferner zeigen diese Osazone alle, namentlich Gemische, einen wenig scharfen Schmelzpunkt, sodass 1—2 Grade in den Bereich der Versuchsfehler fallen.

Im Allgemeinen ist aber gültig, dass Beimengungen von Maltose den Schmelzpunkt erhöhen, und zwar steigt derselbe um so höher, je mehr Maltose vorhanden. Ist gleichzeitig Dextrose vorhanden, so scheidet sich das zugehörige Osazon bereits in der Hitze aus und ist durch Auskochen mit heissem Wasser leicht und vollständig von anderen Osazonen zu trennen.

Um die zu den durch Bestimmung ihres Drehungsvermögens und ihrer Reduktion fixierten Maischphasen gehörigen Osazone zu erhalten, wurde folgendermassen verfahren:

Es wurden Stärkeumwandlungen genau in der pag. 48 beschriebenen Weise ausgeführt. Nach dem Aufkochen der Maischen wurden dieselben zum dünnen Syrup konzentriert und letzterer heiss in dünnem Strahle in heissen Alkohol unter fortwährendem Umschütteln eingetragen. Die Menge und Konzentration des Alkohols war so berechnet, dass die Gesammtflüssigkeit am Schlusse eine Lösung mit 8—10 Prozent Trockensubstanz und einen Alhohol von 75 Prozent darstellte. Bei diesen Verhältnissen gehen die vorhandenen Zuckerarten sämmtlich sicher in Lösung: leider ist hierbei eine teilweise Lösung des Dextrins nicht zu vermeiden, eine Thatsache, die bei der Osazonprobe einige Unbequemlichkeiten verursacht.

Nach dem Erkalten wurde vom Niederschlage abfiltriert und aus dem Filtrate das entsprechende Osazon in folgender Weise gewonnen: Ein Teil des Filtrates wurde zum Syrup eingedampft und letzterer mit Phenylhydrazin und 50prozentiger Essigsäure unter Zusatz von 50 ccm Wasser eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Die Mengen des Phenylhydrazins und der Essigsäure waren so gewählt, dass auf 1 gr reduzierende Substanz im Sirup je 2 gr der beiden Reagentien trafen. Nach Ablauf der angeführten Zeitdauer wurde das Osazon unter Anwendung kalten Wassers zur Ausscheidung gebracht. Das ausgeschiedene Osazon wurde abfiltriert: Um es zu reinigen, wurde es einige Male mit

wenig Tierkohle behandelt, dann ca. 6 Mal aus heissem Wasser umkrystallisiert. Das so erhaltene Präparat wurde auf Thonplatten gestrichen und an der Luft vorgetrocknet.

Die vollständige Trocknung wurde bei 100 ° im Trockenschrank vorgenommen. Von dem zu einem feinen Pulver zerriebenen Osazon wurde der Schmelzpunkt bestimmt.

Im folgenden sind die den pag. 49 f. f. beschriebenen Maischversuchen entsprechenden Osazone zusammengestellt mit den ihnen zugehörigen spezifischen Drehungen und Reduktionen:

Versuchsreihe I. 1 gr Diastase.

Nach:	10 Min.	20 Min.	40 Min.	1 St. 20 Min.	3 St.	5 St.
Osazon S. P.:	164 °	166 °	166 °	165 °	—	170 °
Reduktion:	26,6 %	45,5 %	62,35 %	65,9 %	—	68,4 %
$[\alpha]_D$:	176,2 °	164 °	152,2 °	152,1 °	—	151 °

Versuchsreihe II. 0,75 gr Diastase.

Nach:	10 Min.	3 St.	5 St.
Osazon S. P.:	151 °	154 °	154 °
Reduktion:	20,96 %	66,7 %	66,8 %
$[\alpha]_D$:	177 °	151 °	151 °

Versuchsreihe III. 0,5 gr Diastase.

Nach:	40 Min.	3 St.	5 St.
Osazon S. P.:	152 °	148 °	153 °
Reduktion:	35,1 °	57,7 %	58 %
$[\alpha]_D$:	162,6 °	154 °	154 °

Versuchsreihe IV. 0,25 gr Diastase.

Nach:	4 St.	5 St.
Osazon S. P.:	152 °	150 °
Reduktion:	43 °	45,5 %
$[\alpha]_D$:		

Aus den erhaltenen Daten ersehen wir, dass einem bestimmten Reduktions- und Drehungsvermögen ein bestimmtes Verhältniss von Maltose zu Isomaltose nicht entspricht.

Während bei Verwendung von 0,25 gr Diastase bei einer Reduktion von 45,5 % nur Isomaltose vorhanden, zeigt bei Verwendung der vierfachen Diastasemenge das Osazon bei einer Reduktion von 45,5 % schon bedeutende Mengen Maltose an, ja hier ist bei einer Reduktion von 26,6 % schon viel Maltose gebildet worden. Aus dem Gesagten, sowie auf Grund der erhaltenen Resultate scheint die Annahme verlockend, dass sämmtliche Maltose aus zuvor entstandener Isomaltose gebildet wird, die Menge, in welcher, und die Schnelligkeit, mit der Letztere entsteht, aber lediglich von der verwendeten Diastasemenge abhängig ist. Bei Temperaturen, die der Diastasewirkung weniger günstig z. B. bei 70° C., d. h. Temperaturen, bei denen zur Erzeugung desselben Effektes eine grössere Diastasemenge nothwendig ist, müsste denn auch eine um so grössere Menge Diastase zur Erzeugung von Maltose vorhanden sein, je mehr die Einwirkungstemperatur das Optimum übersteigt; der positive Beweis für diese Annahme ist jedoch noch nicht erbracht.

Die vollständige Umwandlung der Isomaltose in Maltose lässt sich nur bei sehr langer Einwirkung und grosser Agensmenge herbeiführen, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

50 gr Stärke wurden 7 Stunden mit 50 ccm Malzauszug (Grünmalz 1 : 4) gemaischt. Osazon S. P.: 169°.

130 ccm dieser Maische wurden bei 58—63° C. weitere 8 Stunden mit 140 ccm Malzauszug behandelt. Das jetzt aus der Maische isolierte Osazon war nicht vollkommen in heissem Wasser löslich. Der in heissem Wasser lösliche Teil zeigte einen Schmelzpunkt von

188° (Maltosazon)

der unlösliche schmolz bei 201° (Dextrosazon).

Wie ersichtlich ist die vollständige Umwandlung der Isomaltose in Maltose gelungen. Die dabei auftretende Dextrose ist wahrscheinlich einer sekundären Reaktion zuzuschreiben; dieselbe wurde öfter beobachtet und rührt wohl von einer Beimengung eines anderen Fermentes her; die hierüber angestellten Versuche gehören, da ein anderes Ferment, als die Diastase hier in Frage zu kommen scheint, nicht in diese Abhandlung.

Bemerkenswert ist noch, dass bei den Osazonproben sehr oft ein zwischen 165—170° liegender Schmelzpunkt beobachtet wurde. Da die Häufigkeit, mit der derselbe auftritt und seine relative Beständigkeit beim Umkrystallisieren eine Einheitlichkeit nicht auszuschliessen schienen, so war es von grösster Bedeutung eine Trennung der dieses Gemisch komponierenden Bestandteile herbeizuführen. Dieselbe ist durch Umkrystallisieren allein nicht zu erreichen; folgendes Verfahren führte hier zum Ziel.

Das Osazon mit dem Schmelzpunkt 169° (pag. 56) wurde in heissem Wasser gelöst und durch Erkaltenlassen unter dem Wasserstrahle zum Auskrystallisieren gebracht. Es wurde nun soviel absoluter Alkohol zugegeben, dass nur noch ein kleiner Teil des Osazons ungelöst blieb; dieser wurde abfiltriert und getrocknet; sein Schmelzpunkt betrug 180°. Aus der Mutterflüssigkeit wurden mit wenig kaltem Wasser nach und nach kleine Fraktionen ausgefällt, die folgende Schmelzpunkte zeigten:

Fraktion 1. 178°
Fraktion 2. 177°.

Die erhaltenen Zahlen beweisen zur Genüge, dass hier ein Gemenge von Maltosazon und Isomaltosazon vorlag, sie unterstützen die Behauptung, dass Isomaltose und Maltose neben Dextrin die einzigen Maischprodukte bilden.

V. Hauptergebnisse.

1. Die einzigen Produkte der Einwirkung von Diastase auf Stärke sind Dextrin, bezw. Dextrine, Isomaltose und Maltose. Sogenannte „Amylöine", in ihren Eigenschaften zwischen Maltose und Dextrin stehende Körper, treten dabei nicht auf. Ebenso existiert das „Maltodextrin" Herzfelds nicht.

2. Die Dextrine reduzieren Fehlingsche Lösung und sind unvergärbar. Es kann deren nur eine sehr beschränkte Anzahl, vielleicht nicht mehr als zwei geben. Es sind Anzeichen vorhanden, die für die Existenz nur eines, mit Jod sich nicht färbenden Dextrins sprechen.

3. Die Reaktionsgrenze beim Maischprozesse liegt nicht, wie Brown und Morris u. a. behaupten, bei einem Reduktionsvermögen von 80 — 81 %, sondern entspricht einem solchen von 66 — 68 % Maltose.

4. Auch das spezifische Drehungsvermögen nähert sich einer bestimmten Grenze. — $[\alpha]_D = 151 - 154^0$ —.

5. Isomaltose ist ein nie fehlendes Umwandlungsprodukt der Stärke; sie tritt auf, so lange überhaupt noch Dextrin vorhanden ist.

6. In der Anfangszeit ist die Isomaltose überwiegend, allmählig tritt ihre Umwandlung in Maltose ein, so dass zum Schluss letztere überwiegt.

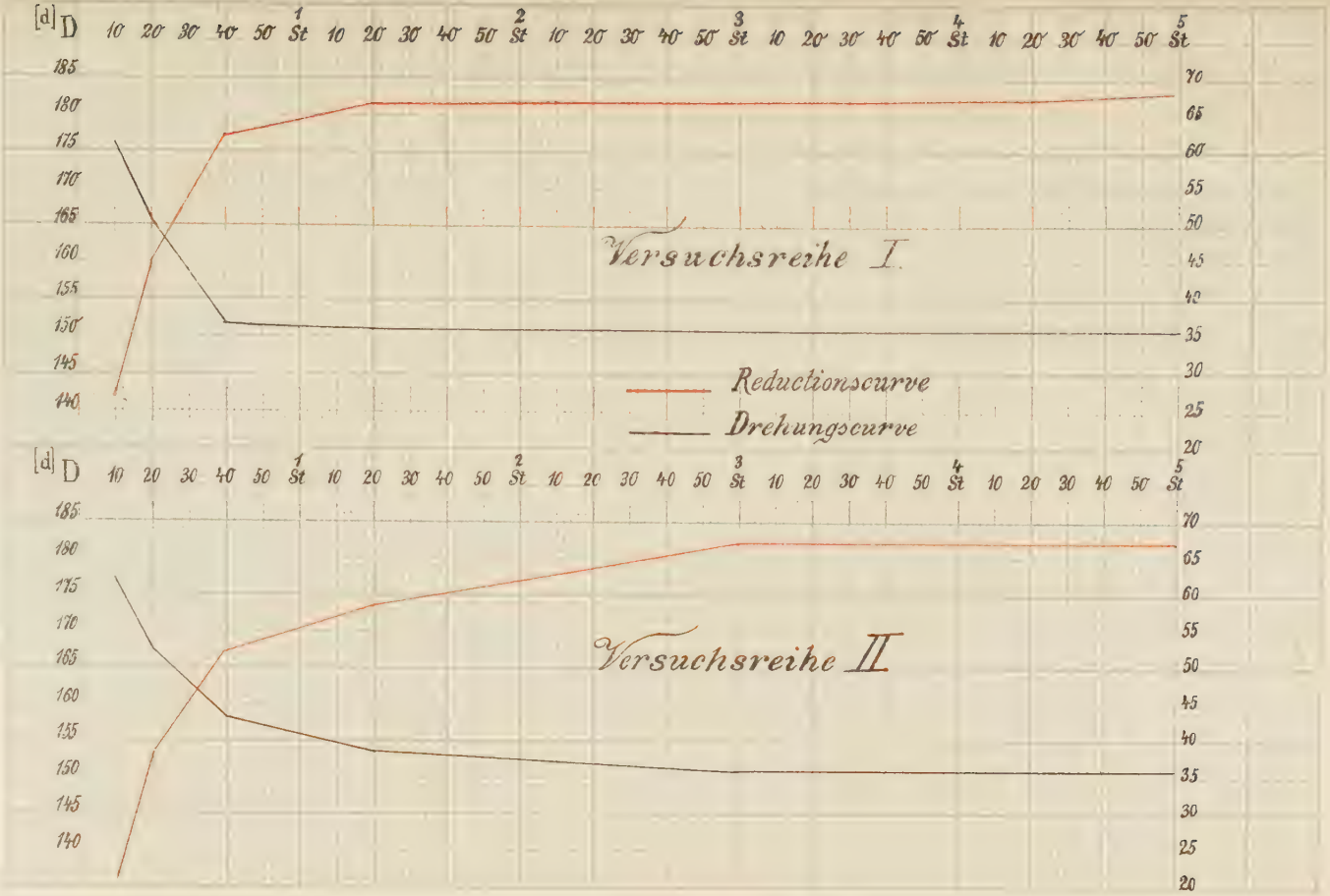
Eine genaue die Verhältnisse, in welcher Maltose, Isomaltose und Dextrin bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke entstehen, berücksichtigende Darstellung des diastatischen Prozesses ist auf Grund meiner Arbeit noch nicht möglich. Dazu bedarf es noch weiterer umfassender Erhebungen.

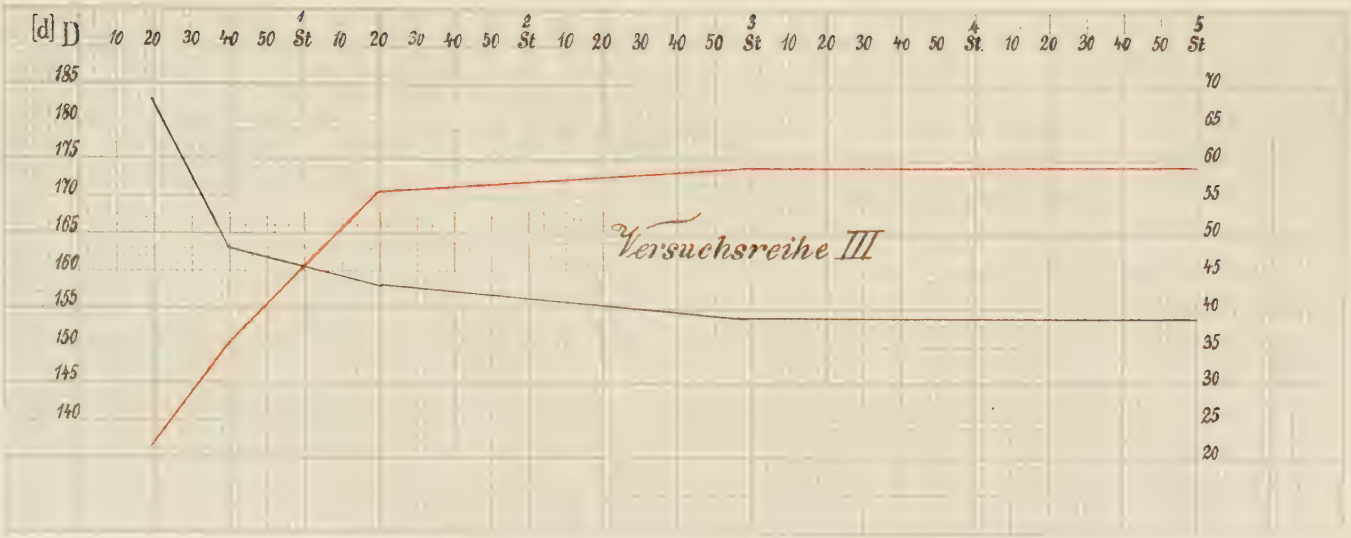
Doch gebe ich mich der Hoffnung hin, durch die vorliegende Arbeit einen nicht ganz unwesentlichen Beitrag zur endgiltigen Lösung dieser vielumstrittenen Frage geliefert zu haben.

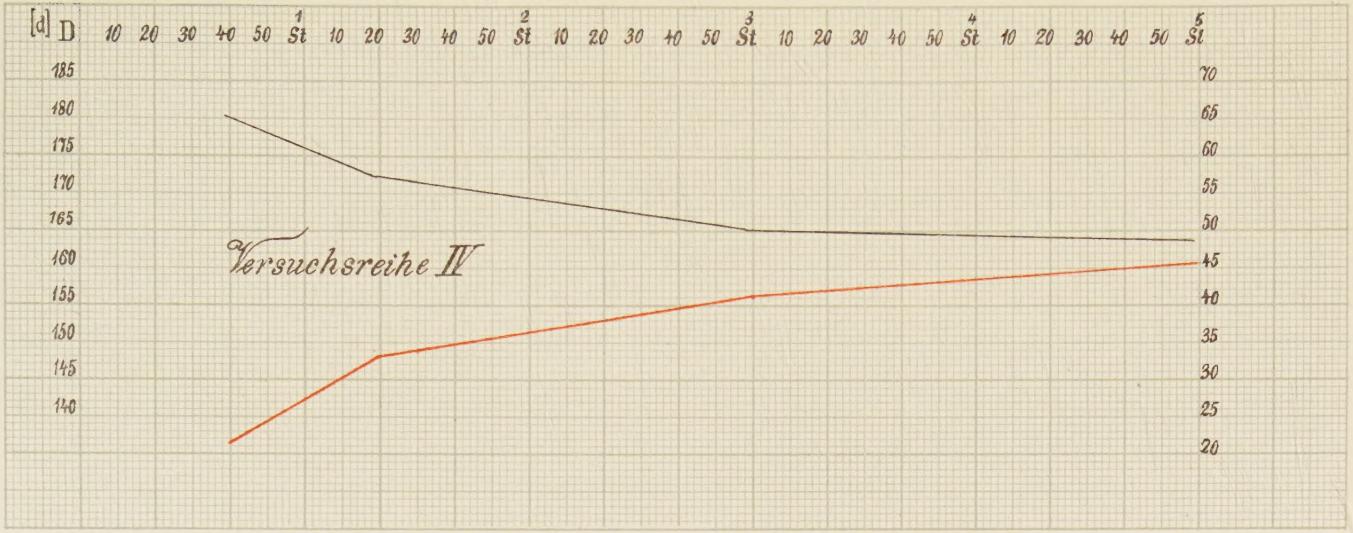
Inhaltsverzeichniss.

		Seite
	Einleitung	7
I.	Historischer Rückblick	7
II.	Das Maltodextrin Brown und Morris. Das Maltodextrin Herzfeld's. Die Dextrine. . .	26
III.	Über die Gärfähigkeit der nichtkrystallisierbaren Produkte der Einwirkung der Diastase auf Stärke	40
IV.	Vom Verlaufe des Maischprozesses im Allgemeinen	48
V.	Hauptergebnisse	58
	Anhang.	

Anhang.


[d] D
10 20 30 40 50 1 St 10 20 30 40 50 2 St 10 20 30 40 50 3 St 10 20 30 40 50 4 St 10 20 30 40 50 5 St
185 180 175 170 165 160 155 150 145 140
70 65 60 55 50 45 40 35 30 25 20
Versuchsreihe I
Reductionscurve
Drehungscurve
[d] D
10 20 30 40 50 1 St 10 20 30 40 50 2 St 10 20 30 40 50 3 St 10 20 30 40 50 4 St 10 20 30 40 50 5 St
185 180 175 170 165 160 155 150 145 140
70 65 60 55 50 45 40 35 30 25 20
Versuchsreihe II


[d] D
10 20 30 40 50 1 St 10 20 30 40 50 2 St 10 20 30 40 50 3 St 10 20 30 40 50 4 St 10 20 30 40 50 5 St
185
180
175
170
165
160
155
150
145
140
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
Versuchsreihe III


[d] D
10 20 30 40 50 1 St 10 20 30 40 50 2 St 10 20 30 40 50 3 St 10 20 30 40 50 4 St 10 20 30 40 50 5 St
185
180
175
170
165
160
155
150
145
140
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
Versuchsreihe IV